

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
VEGETAL, ENVIRONNEMENT, NUTRITION, AGROALIMENTAIRE, MER

Année 2011

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Mémoire de forme et matériaux à base d'amidon : Propriétés et mécanismes impliqués

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Science des matériaux
Spécialité : Science des matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Cyril VECHAMBRE

Le 3 octobre 2011, devant le jury ci-dessous

Rapporteurs	Mme N. BILLON	Professeur, Mines ParisTech
	M. J-M. LEFEBVRE	Directeur de recherche, CNRS
Examineurs	M. A. BULEON	Directeur de recherche, INRA
	M. O. CHAUVET	Professeur, Université de Nantes
	M. J-M. CHENAL	Maître de conférence, INSA Lyon
	M. D. LOURDIN	Directeur de recherche, INRA
Membre Invité	M. H. BEWA	Ingénieur Expert, ADEME

Directeur de thèse : Denis LOURDIN

Co-directeur de thèse : Alain BULEON

ED :
(Uniquement pour STIM et SPIGA)

Remerciements

Me voila, donc, 3 ans après le début de cette thèse, ou plutôt devrais-je dire ma thèse, devant cette fameuse page des remerciements, la "page noire", celle qui n'est ni relue ni corrigée. L'art de la thèse, et de la recherche en général, est, paraît-il, de faire quelque chose de nouveau et d'original. Je vais essayer d'y parvenir dès cette page des remerciements. Ce n'est en aucun cas une critique quelconque, mais je n'ai pas envie de réécrire sous forme d'une liste ces mêmes phrases qui comblent nombre de remerciements de thèse : "je remercie untel" ou encore "que bidule reçoive mes remerciements". Je vais alors tâcher de raconter ce qui m'a conduit à me retrouver devant cette page. Pour cela, je vais revenir au tout début de l'histoire. L'histoire a donc commencé il y a bien longtemps, à l'époque où j'étais encore un élève du secondaire et où la soif de connaissance m'a frappé et m'a permis, à temps, de me réorienter vers un parcours scientifique. Je me suis donc logiquement dirigé vers l'Université en faisant le bon choix de La Rochelle – un grand merci aux enseignants-chercheurs qui ont su me motiver ainsi que tous les amis avec qui ces trois années sont passées bien trop vite – ou le cadre d'étude est particulièrement doux pour un jeune étudiant. C'est lors d'un stage de 2 mois au GEMPPM – je remercie au passage Vincent Garnier qui m'a fait partager sa passion – que j'ai réellement attrapé le virus de la recherche. Un Master à Toulouse associé à un stage de fin d'étude au LCTS – j'en profite pour remercier Marie-Anne Dourges pour ses conseils avisés – et je me retrouvais à chercher une thèse.

C'est alors que Denis, Laurent et Alain m'ont fait confiance en me choisissant pour devenir doctorant au sein de l'équipe MC2. Je profite de cet espace pour leur dire que ça a été un réel plaisir de travailler avec vous durant ces trois années. Vous avez pleinement joué votre rôle d'encadrant à mes yeux ; vous avez su me guider tout en me laissant une grande liberté dans le déroulement de ce travail de recherche. Vos qualités humaines ont également facilité notre collaboration et je vous suis reconnaissant de ces 3 années passées ensemble.

Vient le tour de toutes les personnes qui ont également contribué à ce travail, Bruno expert en RX, Marion pour l'analyse DSC, Roselyne pour l'aide technique en préparation des échantillons et Anne Laure pour ses compétences dans le traitement d'image. Guy, Hervé et Sofiane pour les nombreuses discussions scientifiques ainsi que pour leurs expertises dans chacun de leurs domaines. Pour l'ambiance de travail ainsi que les échanges constructifs, je tiens à remercier tous les membres (permanents, doctorants et stagiaires) des équipes MC2 et

Nano. Je poursuis en m'attardant sur un ami – Paul – avec qui j'ai partagé les bons moments tout comme les moments un peu plus difficiles de la thèse, bien qu'une certaine distance nous sépare. Rien de tel que d'échanger avec quelqu'un qui en est au même niveau, qui connaît les mêmes périodes de doutes, de désillusions et qui se pose les mêmes questions ; questions auxquelles on n'obtient, bien entendu, jamais de réponse. Merci à lui pour ces longues (et souvent infructueuses) discussions sur notre avenir.

Les années passent et me voilà rendu en 3^{ème} année de thèse. Il est temps maintenant de faire le bilan de mon travail. Je me suis vite rendu compte que la recherche et avant tout un monde dans lequel le travail est collaboratif, l'échange d'idées et de connaissances est primordiale. J'ai eu la chance de rencontrer de nombreuses personnes durant ces trois années. Laurence Navailles et Frédéric Nallet du CRPP (Bordeaux) mon permis d'accroître mes connaissances en diffusion des rayons-X aux petits angles. MM. Dupré et Brémant du LMP (Poitiers) pour leurs intérêts à ce sujet et les bases de la photoélasticimétrie qu'ils ont su m'enseigner. Ian Ward du PCF (Leeds, UK) pour l'accueil durant deux mois au sein de son laboratoire et l'intérêt qu'il a porté à mon sujet, ce séjour a également été pour moi l'occasion d'élargir ma vision du monde de la recherche. Frédéric Jamme et Paul Dumas au synchrotron SOLEIL pour l'analyse par spectroscopie infrarouge et le traitement des nombreuses données. Et sans oublier Catherine Gauthier, Olivier Chauvet et Hilaire Bewa – ingénieur ADEME – qui ont partagé l'avancement de mes travaux durant ces trois années. Merci à tous pour votre implication, les échanges constructifs et les propositions pour améliorer la qualité de ce travail.

Coucher les résultats sur le papier tout en ayant à l'esprit le fil conducteur entre les différents résultats fut un exercice délicat – pour le non littéraire que je suis – mais très formateur. Après ces mois passés devant mon ordinateur – à me battre avec WORD© – j'ai pu tenir le calendrier et envoyer le manuscrit aux rapporteurs, Noëlle Billon et Jean-Marc Lefebvre, que je remercie vivement pour leur travail et leur implication. La fin est proche ! Le jour J, celui de la soutenance de thèse, pointe son nez. A cet instant, j'ai envie de répéter à tous ceux qui pourraient penser qu'il est inutile de stresser pour ce qui doit être une formalité, que ce n'est pas le cas ! Je tiens par ailleurs à exprimer ma reconnaissance à l'ensemble des membres du jury dont certains se sont levés très tôt pour assister à ma soutenance. Merci donc à Jean-Marc Chenal, Hilaire Bewa ainsi qu'à Olivier Chauvet pour avoir assuré la présidence de ce jury.

Un travail de recherche n'existe pas sans financement, grâce à la qualité du sujet proposé et la renommé du laboratoire j'ai pu profiter d'une bourse cofinancée par l'ADEME et l'INRA. Je

tiens à les remercier pour le financement de ces travaux ainsi que de m'avoir accepté en tant que candidat.

Je conclurais ces paragraphes en adressant mes plus sincères sentiments à Elodie (et sa famille) et aux membres de ma famille qui m'ont soutenu et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Je n'ai pas pu tous vous citer, mais soyez tous remerciés de ma part. Je ne sais pas si j'ai pleinement réussi mon objectif mais j'aurais fait de mon mieux. Je vous souhaite une bonne lecture.

Publications et communications effectuées dans le cadre de ce travail

Article 1 : Véchambre C., Chaunier L., Lourdin D. "*Novel Shape-Memory Materials Based on Potato Starch*" *Macromolecular Materials and Engineering*, **2010**, 195, 115-122.

Article 2 : Véchambre C., Buléon A., Chaunier L., Jamme F., Lourdin D. "*Macromolecular Orientation in Glassy Starch Materials That Exhibit Shape Memory Behavior*" *Macromolecules*, **2010**, 43, 9854-9858.

Article 3 : Véchambre C., Buléon A., Chaunier L., Gauthier C., Lourdin D. "*Understanding the Mechanisms Involved in Shape Memory Starch: Effect of Deformation on Chains Orientation, Stress Recovery and Molecular Mobility*" *Macromolecules*, Accepted DOI : 10.1021/ma02019v.

Communication orale 1 : Véchambre C., Buléon A., Chaunier L., Jamme F., Lourdin D. "Origine moléculaire des contraintes résiduelles dans les matériaux amyliques à mémoire de forme" DEPOS 23 – Lorient, France – du 29/09/2010 au 01/10/2010.

Communication orale 2 : Véchambre C., Buléon A., Chaunier L., Jamme F., Lourdin D. "Evaluation multi-échelles des contraintes résiduelles et de l'orientation moléculaire dans les matériaux amyliques à mémoire de forme" MATERIAUX 2010 – Nantes, France – du 18/10/2010 au 22/10/2010.

Communication orale 3 : Véchambre C., Buléon A., Chaunier L., Lourdin D. "Stimuli responsive starch material and molecular mechanism involved" EPNOE 2nd International polysaccharide Conference – Wageningen, Pays-Bas – du 29/08/2011 au 02/09/2011.

Communication par affiche 1 : Véchambre C., Chaunier L., Lourdin D. "*Shape Memory Properties of Starchy Materials*" EPF 4th Summer School, Bioplastics and Related Materials – Gargnano, Italie – du 24/05/2009 au 29/05/2009.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
TRAVAUX ANTERIEURS.....	3
CHAPITRE 1 : LES MATERIAUX A MEMOIRE DE FORME.....	3
1.1. Effet mémoire de forme : mécanismes moléculaires.....	4
1.1.1. Les alliages à mémoire de forme :.....	4
1.1.2. Les céramiques à mémoire de forme :.....	5
1.1.3. Les polymères à mémoire de forme :	5
1.2. Caractérisation de l'effet mémoire	7
CHAPITRE 2 : STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSIQUES DES POLYMERES IMPLIQUEES DANS L'EFFET MEMOIRE DE FORME	10
2.1. Généralités sur la structure des polymères	10
2.2. Etat amorphe et transition vitreuse	12
2.2.1. Mobilité moléculaire :	14
2.2.2. Relaxation :.....	15
2.3. Relation structure / grandes déformations dans les polymères	16
2.3.1. Impact de la déformation sur la mobilité moléculaire :.....	19
2.3.2. Orientation moléculaire :	20
2.3.3. Contraintes résiduelles :.....	23
<u>2.3.3.1. Relaxation de contraintes :</u>	24
CHAPITRE 3 : STRUCTURE ET PROPRIETES DE L'AMIDON	25
3.1. Composition et structure primaire de l'amidon.....	25
3.1.1. L'amylose :.....	26
3.1.2. L'amylopectine :.....	26
3.2. Morphologie et ultrastructure	28
3.3. Organisation semi-cristalline.....	31
3.3.1. Phase cristalline :	31
3.3.2. Phase amorphe :.....	33
3.4. Orientation macromoléculaire	33
3.5. Déstructuration de l'amidon	34
3.5.1. Transition hydrothermique de l'amidon :.....	34

3.5.2. Transformation de l'amidon par extrusion :	36
3.6. Les matériaux à base d'amidon.....	39
3.6.1. Teneur en eau :	39
3.6.2. Transition vitreuse (Tg) :	40
3.6.3. Mobilité moléculaire et amidon thermoplastique :	43
<u>3.6.3.1 Phénomène de rétrogradation de l'amidon</u> :	45
<u>3.6.3.2. Vieillissement physique de l'amidon</u> :	45
3.6.4. Propriétés mécaniques des matériaux :	46
3.6.5. Orientation macromoléculaire dans les films d'amidon :	48
3.6.6. Matériau stimuable à base d'amidon :	50
RESULTATS.....	53
CHAPITRE 4 : CARACTERISATION DES PROPRIETES DE MEMOIRE DE FORME POUR DIFFERENTS AMIDONS.....	55
Novel Shape-Memory Materials Based on Potato Starch.....	56
Introduction.....	56
Experimental part.....	57
Results.....	58
Discussion	60
Conclusion	63
4.1. Résultats Complémentaires.....	64
4.1.1. Influence de la cristallinité :	64
4.1.2. Influence du ratio amylose/amylopectine :	68
CHAPITRE 5 : ETUDE DE L'ORIENTATION MACROMOLECULAIRE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE POLARISE	73
Macromolecular Orientation in Glassy Starch Materials that Exhibit Shape Memory Behavior	74
Introduction.....	74
Experimental section.....	74
Results.....	75
Discussion	77
Conclusion	78
5.1. Résultats Complémentaires.....	79

CHAPITRE 6 : INFLUENCE DE L'HISTOIRE THERMOMECHANIQUE SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES DE MEMOIRE DE FORME	85
Understanding the Mechanisms Involved in Shape Memory Starch: Effect of Deformation on Chains Orientation, Stress Recovery and Molecular Mobility	86
Introduction	87
Experimental section	88
Results and discussion	91
Conclusion	102
6.1. Résultats Complémentaires	107
6.1.1. Rôle de l'amylose et de l'amylopectine sur la recouvrance de contrainte : ...	107
6.1.2. Mobilité moléculaire :	111
DISCUSSION GENERALE	119
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	129
ANNEXE 1	133
A.1. Montage ATR	133
A.2. Notion de spectroscopie InfraRouge	135
A.2.1 Le rayonnement infrarouge :	135
A.2.2 L'interaction lumière infrarouge/matière :	136
A.2.3. Effets de différents paramètres :	139
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	141

INTRODUCTION

Introduction

Ces dernières années, la recherche s'est intensifiée dans le domaine des matériaux stimulables, capables de s'adapter à leur environnement. Ces matériaux dits « intelligents », peuvent changer de forme, d'opacité, de conductivité, ... lorsqu'un stimulus externe est appliqué. Ils trouvent des applications aussi bien en médecine (chirurgie non invasive) que dans l'électronique, l'aéronautique ou la microfluidique ; par exemple comme capteurs, micropompe ou actionneurs.

L'amidon est l'un des polysaccharides les plus répandus dans la nature. C'est un polymère naturel, issu des plantes supérieures. La production européenne d'amidon extraite en majorité de maïs, blé et pomme de terre s'élevait à 10 millions de tonnes en 2005. L'utilisation non alimentaire de l'amidon représente environ 45% de sa production, avec une utilisation majoritaire dans l'industrie du papier, des adhésifs, et dans l'industrie pharmaceutique. Les quantités utilisées dans la production de matériaux, notamment pour le secteur de l'emballage restent limitées.

La mise en évidence d'un effet mémoire de forme pour l'amidon est à l'origine de ce travail de recherche. Il est présent dans les amidons dits « thermoplastiques » obtenus par traitement hydrothermique, notamment l'extrusion, en présence d'eau et/ou de plastifiant. Les propriétés de l'amidon thermoplastique sont extrêmement dépendantes de deux paramètres : la température et l'humidité. Par conséquent, il est envisageable d'utiliser l'un ou l'autre de ces deux paramètres, ou les deux combinés, pour stimuler l'effet mémoire de forme.

Pour pouvoir optimiser l'effet mémoire de forme, il est important de comprendre les mécanismes et la structure qui y sont associés. Jusqu'à présent, une quantité innombrable de travaux ont porté sur l'élucidation de la structure granulaire de l'amidon à l'état natif ou sur les propriétés macroscopiques des amidons thermoplastiques dans lesquels la structure granulaire a été détruite par traitement hydrothermique. Cependant encore très peu d'études concernent l'organisation de l'état amorphe et notamment l'effet d'une déformation sur les chaînes macromoléculaires dans les matériaux en amidon thermoplastique.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes moléculaires afin d'optimiser les propriétés de mémoire de forme de l'amidon thermoplastique.

Ce travail cofinancé par l'INRA et l'ADEME, s'inscrit dans le développement de nouveaux matériaux issus du végétal (programme bioénergie et bioproduit de l'ADEME et le programme Chimie Pour le Développement Durable INRA/CNRS).

Le manuscrit se compose de trois parties :

Une première partie, travaux antérieurs, comprenant trois chapitres, est consacrée à la synthèse des données bibliographiques concernant respectivement la description de l'effet mémoire de forme, la structure et les propriétés physiques des polymères (impliqués dans l'effet mémoire de forme) puis une description de l'amidon (la structure native, la transformation hydrothermique et les propriétés physiques des amidons thermoplastiques).

Une deuxième partie, résultats, composée de trois chapitres présentés en partie sous la forme de publications avec en outre une synthèse des principaux résultats et une présentation de travaux complémentaires précisant ou développant des aspects abordés dans les publications :

La première publication concerne la caractérisation des propriétés macroscopiques de mémoire de forme, en fonction de différents traitements thermomécaniques.

La deuxième publication porte sur l'organisation de l'état amorphe, en particulier l'orientation et les verrous macromoléculaires évalués par spectroscopie infrarouge polarisée.

La troisième publication porte sur l'effet des traitements thermomécaniques sur la recouvrance de contrainte et la mobilité moléculaire. La quantification de l'orientation associée au phénomène est faite par diffusion des RX.

Une troisième partie, discussion générale, dont l'objectif est de relier les différents résultats obtenus lors de ce travail de doctorat pour proposer un modèle général de l'effet mémoire de forme pour l'amidon.

En fin de manuscrit, une conclusion générale et des perspectives seront présentées.

TRAVAUX ANTERIEURS

Travaux antérieurs

Les recherches sur les matériaux adaptatifs, parfois qualifiés de « matériaux intelligents » se sont considérablement développées durant ces dernières décennies (Roy et al. 2010). Un matériau est adaptatif lorsqu'il répond à un stimulus externe par un changement dynamique de ses propriétés intrinsèques. Certains de ces matériaux tentent d'imiter des comportements naturels comme les muscles artificiels, dans ce cas ils sont dits biomimétiques. Bien que leur découverte ne soit pas récente (1941), assez peu d'applications industrielles ont été développées. Ils ont cependant permis des progrès dans des domaines de pointe incluant l'aéronautique, l'électro-optique, la délivrance de médicaments ou la santé (Otsuka and Wayman 1998; Behl 2007; Hu 2007; Stuart et al. 2010).

Les matériaux à mémoire de forme font partie de cette classe de matériaux adaptatifs (Lendlein and Kelch 2002; Liu et al. 2007). L'effet mémoire de forme, observé pour certains alliages et céramiques, est aussi présent dans certains polymères. La revue de littérature présentée donne un aperçu de l'effet mémoire de forme pour divers matériaux et plus particulièrement pour les polymères.

Chapitre 1 : Les matériaux à mémoire de forme

La première étude mentionnant l'effet mémoire de forme est due à Vernon and Vernon (1941), elle porte sur la mémoire élastique d'un matériau dentaire constitué de résine d'acide méthacrylique. Ils observent un retour de la résine dans sa forme initiale après l'avoir chauffée. Cette découverte fortuite a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Par la suite, des propriétés de mémoire de forme ont été mises en évidence sur un alliage Au-Cd en 1951 (Chang and Read 1951), puis en 1963 sur l'alliage Ti-Ni qui fait référence dans le domaine (Buehler et al. 1963). Le premier polymère à être commercialisé pour son effet mémoire de forme fut le Polynorbornène en 1984.

Un matériau présente l'effet de mémoire de forme s'il peut être déformé et fixé dans une forme temporaire, puis récupérer sa forme macroscopique originale par l'exposition à un stimulus externe. Ce stimulus peut être de différentes natures comme la température, l'humidité, un champ électrique ou magnétique, le pH, un rayonnement lumineux, ... (Figure I-1.).

Les recherches dans ce domaine se sont véritablement intensifiées à partir des années 1990 (Liu et al. 2007). Le nombre de demandes de brevet sur les matériaux à mémoire de forme reflète le caractère appliqué de ces recherches (Otsuka and Wayman 1998).

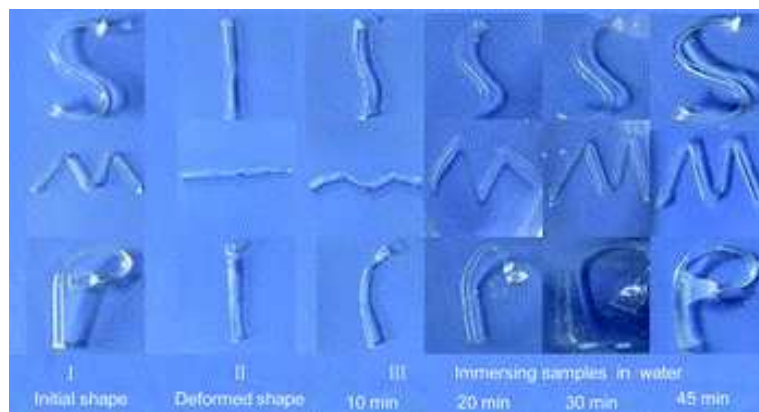


Figure I-1. : Illustration de l'effet mémoire de forme pour un polymère de type PolyVinyl Alcool (PVA), stimulé par l'eau (Du and Zhang 2010).

La Figure I-1. met en évidence l'effet mémoire de forme pour un PolyVinylAlcool stimulé par l'eau. Trois échantillons représentant dans leurs formes initiales les lettres 'S, M et P' sont étirés, cette forme en 'bâtonnet' représente leur forme temporaire. Lors d'une immersion dans l'eau les échantillons retrouvent leurs formes initiales après un temps d'environ 45 minutes.

1.1. Effet mémoire de forme : mécanismes moléculaires

1.1.1. Les alliages à mémoire de forme :

C'est un changement structural à l'échelle atomique qui est responsable de la mémoire de forme pour les alliages (Otsuka and Ren 1999). L'effet mémoire de forme est dû à une transition de phase cristalline induite par la température ou la contrainte. Cette transition implique deux formes cristallines distinctes, la phase martensitique : stable à basse température et la phase austénitique : stable à haute température.

L'effet mémoire de forme pour les alliages est réversible et programmable. Cette programmation nécessite cependant « d'éduquer » l'alliage avant qu'il ne présente cette réversibilité. L'éducation consiste à réaliser une dizaine de fois de suite un cycle de mémoire de forme (déformation, fixation de forme, recouvrance).

1.1.2. Les céramiques à mémoire de forme :

Dans le cas des céramiques, l'origine de l'effet mémoire est analogue à celui décrit pour les alliages, mais c'est une transition de phase appelée « ferroélastique » (Reyesmorel et al. 1988) qui en est à l'origine. Cependant, il a été montré qu'il pouvait provenir d'une transition de type ferroélectrique pour certaines céramiques (Uchino 1989).

1.1.3. Les polymères à mémoire de forme :

L'origine de l'effet mémoire de forme dans le cas des polymères est liée à des phénomènes très éloignés de ceux impliqués dans les alliages ou les céramiques. Alors que pour les alliages et les céramiques ce sont des changements de phase cristalline qui sont à l'origine de l'effet, dans les polymères c'est principalement la phase amorphe qui est impliquée. L'effet mémoire de forme combine les propriétés d'élasticité entropique de l'état caoutchoutique et la nature hors équilibre de l'état vitreux. En théorie, c'est une propriété intrinsèque à la majorité des polymères amorphes observée au passage de leur transition vitreuse. Les mécanismes moléculaires reposeraient sur la co-existence de domaines macromoléculaires souples et extensibles et de points de réticulations chimiques ou physiques comme des enchevêtrements (ou « verrous ») (Lendlein and Kelch 2002; Liu et al. 2007). La Figure I-2. met en évidence le comportement de ces deux phases durant le cycle de mémoire de forme. Les segments souples (**trait rouge**) sont capables de s'orienter sous l'effet d'une déformation, au dessus d'une température de transition, T_{trans} , marquant leur mobilité (par ex. T_g), alors que les verrous (**point bleu**) sont stables et ne peuvent disparaître qu'à une température nettement supérieure (par ex. une température de fusion T_f). Une forme temporaire (F2) est appliquée à une température située entre les deux transitions, ce qui induit une organisation orientée des domaines mobiles en conservant les verrous. Le refroidissement sous contrainte à $T < T_{trans}$ permet de figer cette forme temporaire. Un chauffage ultérieur au dessus de T_{trans} va redonner de la mobilité aux segments orientés qui vont agir comme des ressorts, rappelés par les verrous, à la forme initiale (F1). L'histoire thermomécanique des polymères à mémoire de forme est ajustée de façon à geler l'orientation des chaînes polymères obtenue sous tension. La force de rétraction est alors stockée par le matériau dans son état vitreux ce qui induit des contraintes résiduelles.

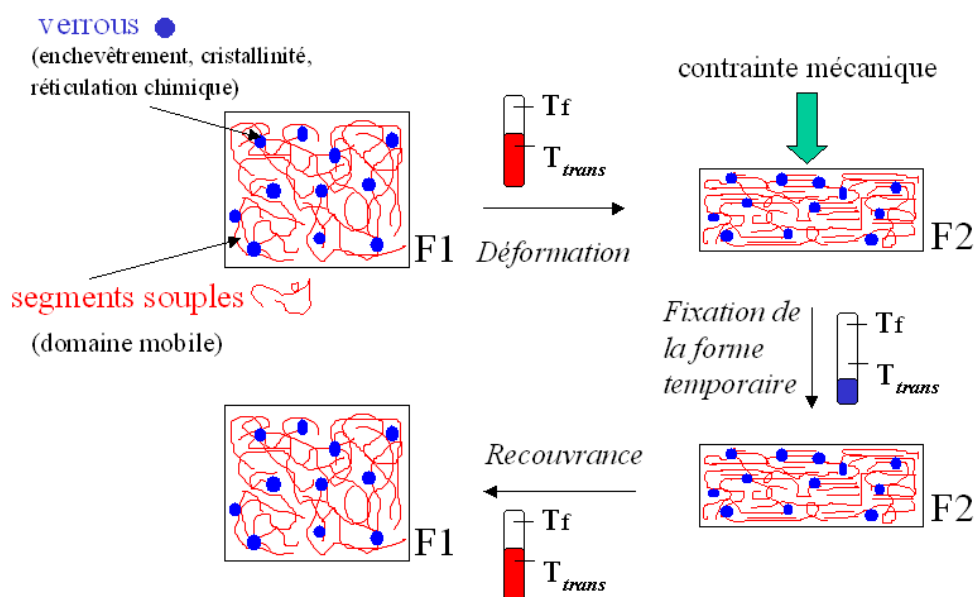


Figure I-2. : Structure impliquée dans l'effet mémoire de forme.

Bien qu'il soit principalement rapporté un effet mémoire déclenché par la température, d'autres stimulus sont observés. Le PU ainsi que le PVA (Yang et al. 2006; Du and Zhang 2010) en sont des exemples. Dans leurs cas, l'effet mémoire peut être déclenché par sorption d'eau. Le stimulus apporte de la mobilité au réseau, ce qui permet aux segments flexibles de retrouver leur état initial. Dans la suite de ce rapport, nous parlerons de température en tant que stimulus.

Des mécanismes identiques peuvent se décliner avec des polymères dits « cristaux liquides ». Un polymère à cristaux liquides, PCL, est un polymère présentant une mésophase qui est un état intermédiaire entre l'amorphe et le cristal. Dans les mésophases, les molécules sont orientées sous forme de bâtonnets. Il en existe deux catégories, les thermotropes et les lyotropes. Dans le cas des PCL à mémoire de forme, ce sont les thermotropes qui présentent cet effet (Jeong et al. 2000). A la température de cette transition dite « température de clarification », les chaînes orientées ou cristallisées dans le réseau reprennent leurs conformations macroscopiques originales, c'est-à-dire nématiques.

Pour optimiser les propriétés de mémoire de forme, la stratégie consiste à élaborer des copolymères qui associent des verrous et des segments « souples » avec une morphologie de phases séparées (Lendlein and Kelch 2002).

Les divers polymères à mémoire de forme sont classés en quatre catégories selon les mécanismes de fixation et de recouvrance de forme (Liu et al. 2007).

- Les thermodurcissables amorphes réticulés par liaisons chimiques. (I)
- Les polymères semi cristallins réticulés par liaisons chimiques. (II)
- Les thermoplastiques réticulés par nœuds physiques. (III)
- Les copolymères à bloc réticulés par nœuds physiques. (IV)

Bien que les cristaux puissent être impliqués dans les mécanismes (cas de la deuxième catégorie), c'est la phase amorphe qui est le moteur de l'effet mémoire de forme dans les polymères, jouant le rôle de phase réversible.

Par la suite, nous allons principalement nous intéresser à la troisième catégorie, c'est-à-dire aux thermoplastiques réticulés par nœuds physiques. La notion de nœuds physiques sous-entend les enchevêtrements, mais peut aussi faire appel à la notion de cristaux liquides ou bien à la paracristallinité (Hosemann 1962).

1.2. Caractérisation de l'effet mémoire

La mémoire de forme des polymères peut être caractérisée par la détermination de quelques propriétés. Les plus courantes sont la fixité de forme (shape fixity), la recouvrance de contrainte (recovery stress) et la recouvrance de forme (shape recovery).

La Figure I-3. représente un cycle de mémoire de forme. Un échantillon de longueur L_i est chauffé au dessus de T_{trans} , température marquant la mobilité de la phase amorphe et généralement reliée à la T_g , puis étiré jusqu'à la longueur L_d . Après déformation, l'échantillon est rapidement refroidi en dessous de T_{trans} tout en maintenant la force de déformation. Après refroidissement la force est enlevée, de manière instantanée l'échantillon se rétracte et présente une longueur L_f , cette relaxation est due à la partie élastique de la déformation. La fixité de forme, R_f , définie par la Relation I-1., correspond à la capacité d'un polymère à conserver sa forme temporaire. La recouvrance de forme, R_r , définie par la Relation I-2., correspond à la capacité du polymère à retrouver sa forme initiale.

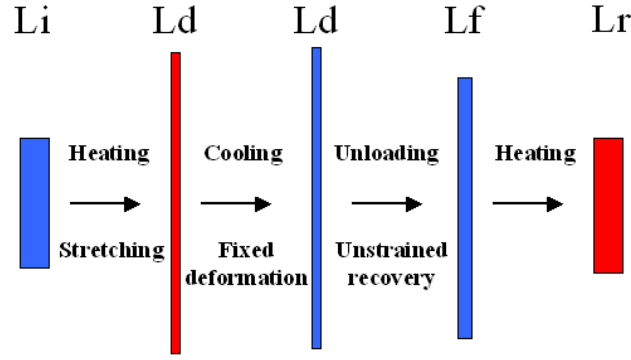


Figure I-3. : Cycle de mémoire de forme.

$$R_f(\%) = \frac{(L_f - L_i)}{(L_d - L_i)} * 100 \quad \text{Relation I-1.}$$

$$R_r(\%) = \frac{(L_d - L_r)}{(L_d - L_i)} * 100 \quad \text{Relation I-2.}$$

La recouvrance de contrainte définit la contrainte interne stockée durant la déformation et figée à l'état vitreux. Elle est mesurée en maintenant l'échantillon dans sa forme temporaire tout en augmentant la température jusqu'à dépasser la température de transition. Bien qu'elle fasse appel à l'élasticité caoutchoutique et qu'elle soit liée à la contrainte observée durant un essai de traction, aucune relation ne permet de la calculer. Certains modèles (Liu et al. 2006; Nguyen et al. 2008) permettent cependant de la modéliser par analogie numérique.

Les performances des PMF peuvent être déterminées par divers modes de sollicitation mécanique. On peut citer des essais de flexion (Liu et al. 2002), de traction (Tobushi et al. 1996) et de retrait (Lendlein and Kelch 2002). Toutefois, les données obtenues par ces essais sont difficilement comparables et dans un souci d'homogénéisation il a été développé un essai appelé « test thermomécanique cyclique en tension » représenté à l'aide d'un graphique par trois axes (Figure I-4.). Ce test nécessite un appareil de traction équipé d'une chambre thermo-régulée. Depuis, de nombreuses équipes utilisent ce test pour comparer les performances de leurs polymères (Tobushi et al. 1996; Kim et al. 2000; Hu 2007; Wong et al. 2008; Mather et al. 2009).

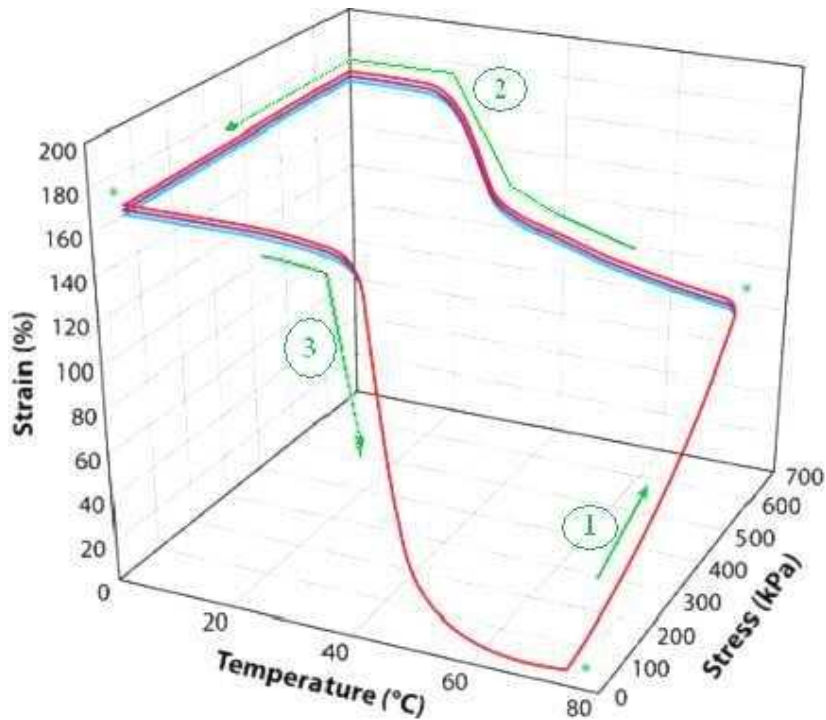


Figure I-4. : Essai thermomécanique cyclique en tension (Mather et al. 2009).

La représentation d'un essai thermomécanique cyclique en tension, Figure I-4., peut être décomposée en trois parties. La première partie (1) est une représentation typique contrainte-déformation effectuée au dessus de T_{trans} . Après déformation le polymère est refroidi (2), au passage de T_{trans} la déformation augmente légèrement (l'essai est piloté en contrainte). Lorsque le polymère est porté au dessus de T_{trans} (3) alors la déformation va diminuer, signe d'une recouvrance de forme du polymère. Il est possible de piloter l'essai en déformation ou en contrainte. Dans le cas d'un essai piloté en déformation on observera une recouvrance de contrainte au lieu d'une recouvrance de forme.

L'évolution de la fixité et de la recouvrance est souvent décrite sur plusieurs cycles, le matériau pouvant être rechargé. Bien que l'effet mémoire de forme pour les polymères puisse être rechargeable, il n'est cependant pas comparable à celui des alliages à mémoire de forme. En effet, le phénomène d'éducation n'est pas possible pour les polymères.

Chapitre 2 : Structure et propriétés physiques des polymères impliquées dans l'effet mémoire de forme

Comme décrit dans le chapitre précédent l'effet mémoire peut être caractérisé par le test thermomécanique cyclique en tension, décomposable en trois parties (Figure I-4.) :

La première partie correspond à la déformation du polymère, c'est-à-dire au changement de la forme initiale vers la forme temporaire. Cette partie fait appel à la notion de déformation d'un réseau de macromolécules associé à l'orientation des chaînes. Suivant la température et le taux de déformation, celle-ci fera appel à différentes composantes : élastique, anélastique, plastique ou bien caoutchoutique.

La seconde partie correspond au stockage des contraintes internes par le réseau macromoléculaire. Cette partie fait appel à la notion de mobilité moléculaire et de contraintes résiduelles.

La troisième partie fait appel à la relaxation des contraintes résiduelles. Lors de la recouvrance de forme, la relaxation des contraintes est associée à une désorientation des segments souples, la chaîne retourne plus ou moins à sa conformation initiale. Lors d'une recouvrance de contrainte, les molécules tentent de minimiser leur énergie par un changement de conformation, la chaîne conserve une orientation globale. Cette partie fait appel à la notion de mobilité moléculaire.

Ces trois parties font appel à divers concepts qui vont être détaillés ci-dessous après un rappel de quelques bases sur les polymères.

2.1. Généralités sur la structure des polymères

Les polymères sont constitués de longues chaînes macromoléculaires. Chaque macromolécule est formée de plusieurs dizaines à plusieurs milliers d'unités de répétition identiques appelées "monomères" et liées entre elles par des liaisons covalentes. La polymérisation est la réaction chimique qui permet de passer de l'unité de répétition ou monomère au polymère. Celui-ci peut être défini par un seul type d'unité de répétition, on parle d'"homopolymère", ou par deux ou trois espèces de monomères, il s'agit de "copolymère". L'unité structurale ou le segment élémentaire est défini comme étant un élément du monomère contenant une seule liaison capable de rotation. Cet élément est caractérisé par sa longueur et l'angle qu'il fait avec les

deux segments élémentaires voisins. La manière dont sont disposés les atomes et les groupements latéraux le long de la chaîne est appelée configuration. Cette configuration détermine l'arrangement spatial des atomes. Elle est définie une seule fois lors de la réaction chimique de polymérisation et cette disposition est irréversible. La conformation est également un arrangement spatial d'une molécule, mais momentanée donc réversible. Il s'agit de rotations autour des liaisons simples ou liaisons covalentes. Le passage d'une conformation à une autre se fait grâce au franchissement d'un seuil énergétique.

Dans un grand nombre de polymères à l'état solide l'arrangement spatial régulier des macromolécules n'est pas possible, aucun ordre à grande distance n'est observé. Ces polymères sont dits amorphes. Par contre, la distance entre atomes voisins présente une certaine régularité et on parle d'ordre à courte distance. Elle reste cependant inférieure à 1 ou 2 nanomètres (nm) pour de longues chaînes moléculaires. Un polymère amorphe est donc un polymère où aucun ordre à grande distance n'est observé et dont les chaînes moléculaires sont disposées aléatoirement dans le matériau. Ceci peut être observé, par exemple, par analyse aux rayons X, WAXS. Sur la Figure II-1.(a) apparaissent des anneaux de diffraction, caractéristiques d'une structure cristalline et le fond diffus provient de la phase amorphe du polymère semi-cristallin. La Figure II-1.(b) correspond à un polymère amorphe : seul un anneau diffus est obtenu, ce qui indique l'absence d'ordre moléculaire.

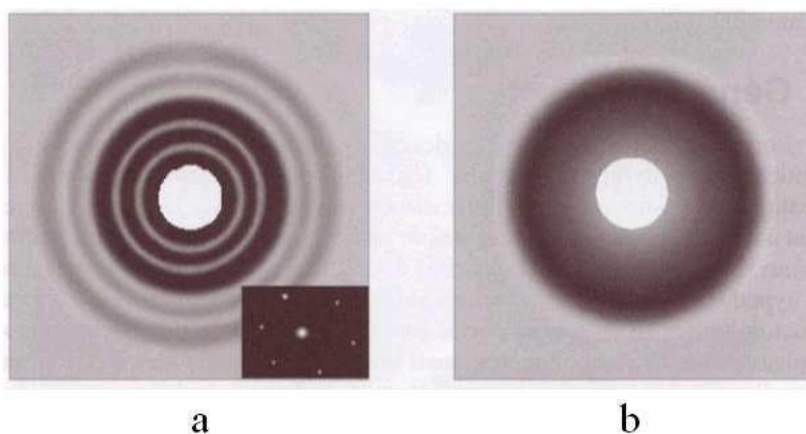


Figure II-1. : Cliché 2D WAXS d'un polymère (a) semi-cristallin et (b) amorphe (Young and Lovell 2000).

2.2. Etat amorphe et transition vitreuse

L'état amorphe est décrit comme un système désordonné, caractérisé par une absence d'ordre à longue distance. Un système amorphe est intimement lié à l'existence d'une température de transition vitreuse ainsi qu'à la notion d'état hors équilibre. Pour un système amorphe l'évolution des propriétés thermodynamiques avec la température telles que l'enthalpie H ou le volume V ne présente pas de discontinuité à la température de transition vitreuse ' T_g '.

Cette zone sépare deux états distincts du matériau : l'état vitreux de l'état liquide surfondu.

- L'état vitreux, qui existe à des températures inférieures à celle de la zone de transition vitreuse, est un état désordonné hors équilibre. Tout état hors équilibre tend à évoluer vers un état d'équilibre en accord avec la dynamique du mouvement, c'est pourquoi tout verre (système désordonné) tend vers un état d'équilibre métastable. Cependant à des températures suffisamment basses, le temps nécessaire pour évoluer vers un état d'équilibre devient infini, dû à une mobilité moléculaire quasi nulle.
- Pour des températures supérieures à celle de la zone de transition vitreuse, le système est dans un état d'équilibre stable au-dessus de la température de fusion ou métastable en dessous (liquide surfondu). Si la viscosité du liquide surfondu est faible alors la mobilité moléculaire sera grande, le matériau s'écoule.

L'évolution des grandeurs H et V en fonction de la température lors d'un refroidissement est représentée sur la Figure II-2..

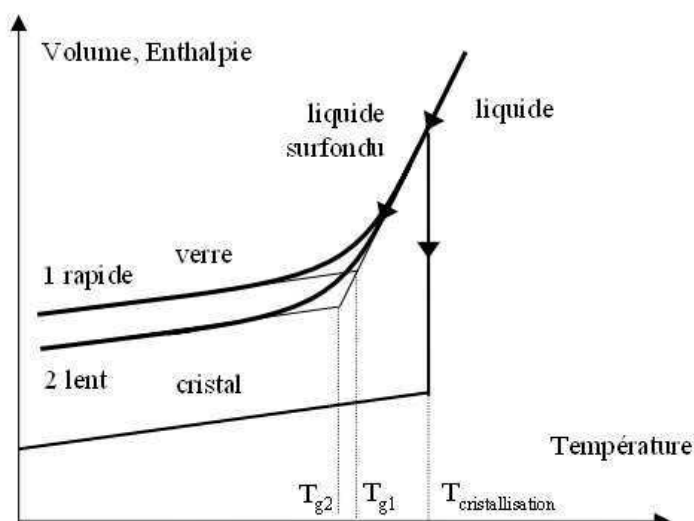


Figure II-2. : Evolution des grandeurs thermodynamiques (H et V) en fonction de la température, lors d'un refroidissement.

La température de transition vitreuse, T_g , peut être définie comme l'intersection des limites liquide et vitreuse. Elle est fonction de la vitesse de refroidissement imposée au matériau. L'augmentation de la vitesse de refroidissement induit une augmentation de T_g . Cela est représenté par T_{g1} qui est supérieur à T_{g2} du à une vitesse de refroidissement plus rapide (Figure II-2.). L'état vitreux dépend ainsi de l'histoire thermique du matériau et reflète les conformations figées au cours du passage de T_g .

D'un point de vue théorique, il n'existe pas encore de description complète de la transition vitreuse. Son analyse est compliquée par le fait qu'un verre n'atteint jamais l'état d'équilibre. La transition vitreuse comporte certaines caractéristiques d'une transition thermodynamique du second ordre (continuité de H mais discontinuité de dH/dT à pression constante). Cependant, l'évolution de T_g n'est pas compatible avec une transition thermodynamique du second ordre car elle dépend de la vitesse de chauffe ou de refroidissement. On dit que c'est une transition « cinétique ».

Il existe deux principales classes d'approche théorique traitant de la mobilité d'un liquide en surfusion qui admettent l'existence d'une transition vitreuse. Il s'agit des théories basées sur les notions de volume libre (Fox and Flory 1950; Doolittle 1951; Cohen and Turnbull 1959; Turnbull and Cohen 1970) ainsi que des théories thermodynamiques (Gibbs and DiMarzio 1958; Adam and Gibbs 1965). Ce ne sont toutefois pas les seules, on peut citer l'approche de Perez (Perez 1992; Perez et al. 1999) avec la théorie des défauts quasi ponctuels, ou bien celle de Ngai (Ngai and White 1979; Ngai and Roland 1993) avec la théorie des effets couplés.

La théorie du volume libre (Doolittle 1951), dont l'idée de base est due à Flory, séduit par sa simplicité. Elle établit le lien entre les phénomènes viscoélastiques, le temps et la température. C'est une théorie de l'état liquide, elle est assez précise au-dessus de T_g . Cependant, son utilisation en dessous de T_g est abusive. En effet, elle ne prend pas en compte certains paramètres comme les barrières d'activation pour les mouvements coopératifs ou bien la présence de liaisons intramoléculaires empêchant de décrire la rigidité des chaînes.

L'approche thermodynamique de la T_g , remonte à la publication en 1958 de la théorie de Gibbs and DiMarzio (1958). L'idée consiste à résoudre le paradoxe de Kauzmann en invoquant l'existence d'une transition du second ordre intervenant à une température T_2 qui est masquée expérimentalement par l'apparition de la transition vitreuse, T_2 étant inférieure à T_g . T_2 est parfois qualifiée de température de transition calorimétrique idéale et elle représente la dissipation de l'excès d'entropie associé au liquide en surfusion par rapport à l'état cristallin. L'approche de Gibbs and DiMarzio, permet une explication des effets de masse molaire, des diluants ainsi que de la réticulation sur T_g . Par la suite Adam and Gibbs (1965), attribuent l'augmentation de viscosité, à T_g , à la diminution du nombre de configurations possible dans le liquide. Leur modèle est basé sur l'idée d'un réarrangement coopératif d'un groupe de N molécules permettant la relaxation structurale. Leur analyse a permis d'apporter une réponse au paradoxe de Kauzmann, et, plus important encore, elle a introduit la notion de coopérativité qui a été reprise dans de nombreuses approches ultérieures.

La plupart des théories de la transition vitreuse sont essentiellement phénoménologiques et ne fournissent pas d'indications sur les mécanismes moléculaires. Cela dit, il est admis que les mouvements liés à la transition vitreuse impliquent entre 20 et 60 monomères, et qu'il s'agit de mouvements coopératifs.

2.2.1. Mobilité moléculaire :

La transition vitreuse trouve son origine dans la mobilité moléculaire qui est reliée à la viscosité du matériau. En effet, pour un fluide la viscosité est faible d'où une mobilité moléculaire très élevée. Lorsque la température décroît la viscosité augmente jusqu'à la transition vitreuse, à cette température, la viscosité est trop élevée due à une taille importante ainsi qu'une rigidité des molécules : c'est la vitrification du matériau.

Les mouvements moléculaires dans les systèmes amorphes peuvent être divisés en mouvements locaux qui interviennent à l'échelle sub-nano (vibrations, rotations, mouvements

de bout de chaîne...) et en mouvements à plus grande échelle qui impliquent la chaîne entière (relaxation principale, reptation).

Le temps de relaxation est une grandeur physique particulièrement utile pour caractériser les mobilités moléculaires dans les systèmes amorphes. Si nous nous intéressons à la mobilité moléculaire associée aux degrés de liberté translationnelle dans la matière condensée, ce temps caractéristique τ_{relax} peut être défini comme le temps que mettrait une unité structurale pour se déplacer d'une distance égale à sa dimension.

2.2.2. Relaxation :

Le terme relaxation désigne le réajustement d'une propriété du matériau en fonction du temps pour arriver à de nouvelles conditions d'équilibre après modification d'une variable du système. La complexité microstructurale des polymères amorphes induit une multitude de phénomènes de relaxation. Les relaxations sont associées à des mouvements de complexité croissante à mesure que la température augmente, pour une fréquence donnée. On peut distinguer deux catégories de relaxations :

Les relaxations secondaires qui ont lieu à une température inférieure à la transition vitreuse. Chacune des relaxations secondaires nommées β , γ , δ (température d'apparition décroissante) peut être caractérisée par un temps de relaxation moyen $\langle \tau \rangle$ qui suit une loi d'Arrhenius (Relation II-1.) :

$$\langle \tau \rangle = \tau_0 \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Relation II-1.}$$

Avec E_a , l'énergie d'activation ; R , la constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ; T , la température.

Les relaxations secondaires sont caractérisées par des temps de relaxation courts. Il s'agit de mouvements de vibration, ou de rotation, de groupements latéraux de petite taille. L'énergie d'activation de ces relaxations secondaires est faibles.

La relaxation principale α , associée à la transition vitreuse, concerne la mise en mouvement coopérative des chaînes macromoléculaires conduisant à la mobilité translationnelle et rotationnelle. Les temps de relaxation associés à la relaxation α dans le liquide visqueux se caractérisent par une dépendance non Arrhénienne, qui traduit une augmentation de leur énergie d'activation lorsque la température diminue. L'énergie

d'activation apparente de la relaxation principale est très élevée, plusieurs centaines de kJ.mol^{-1} . La température de relaxation principale α et la température de transition vitreuse sont voisines lors de mesures de spectroscopie mécanique ou diélectrique à basse fréquence. Les différents modèles, présentés paragraphe 2.2., sont aussi utilisés pour décrire la dépendance de la relaxation α avec la cinétique.

2.3. Relation structure / grandes déformations dans les polymères

On distingue deux grands types de déformation d'un réseau macromoléculaire : la déformation à l'état vitreux et la déformation à l'état caoutchoutique.

A l'état vitreux, une déformation impacte l'enthalpie du matériau. En effet, pour supprimer cette déformation qui se maintient à l'état vitreux il est nécessaire de porter le matériau au dessus de sa T_g . Il est possible, à l'état vitreux, de distinguer trois composantes de la déformation : élastique, anélastique, plastique (Figure II-3.) (Quinson et al. 1996).

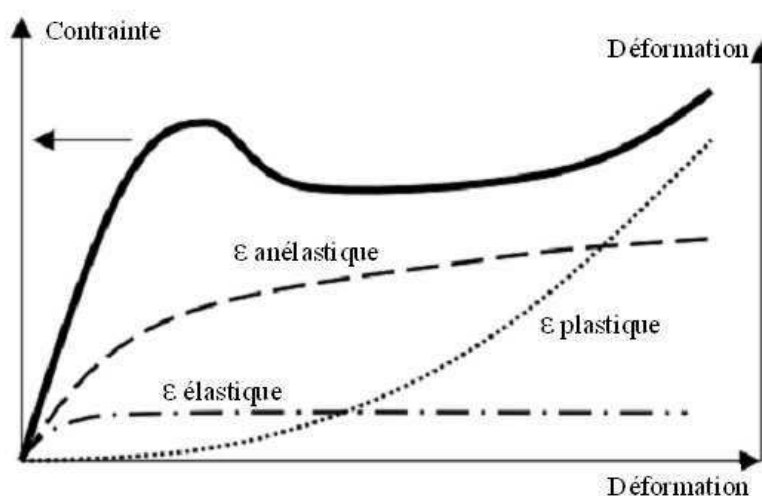


Figure II-3. : Evolution des composantes élastique, anélastique et plastique de la déformation d'un polymère à l'état vitreux (Munch 2006).

La composante élastique augmente pour les faibles taux de déformation et sature rapidement, généralement juste avant le point correspondant au maximum de contrainte. Son recouvrement est instantané dès la décharge. La composante anélastique augmente jusqu'à une valeur de saturation proche du point d'apparition du phénomène de durcissement. La composante plastique apparaît pour des déformations proches du maximum de contrainte et augmente sans jamais saturer (Figure II-3.).

Les deux composantes non élastiques sont totalement recouvrables dans des temps accessibles en augmentant la température jusqu'à des valeurs proches de T_g (Quinson et al. 1996).

Différentes approches tentent de décrire le comportement des polymères amorphes lors d'une déformation dans leur état vitreux. Parmi ces modèles, on peut citer celui de Ree and Eyring (1958) qui traite la déformation plastique comme un processus d'écoulement visqueux activé par les contraintes et la température. L'approche de Robertson (1966) considère que la déformation modifie les populations de conformations, ce qui conduirait à un état structural caractéristique d'une température plus élevée, favorisant ainsi la composante visqueuse de la déformation. D'autres modèles font appel aux notions de défauts, dislocations émanant des théories de la plasticité des métaux, comme le modèle de Perez (Perez 1992) qui introduit la notion de défauts quasi ponctuels et de domaines de micro-cisaillement qui suite à leurs croissance et coalescence produisent une déformation plastique macroscopique.

A l'état caoutchoutique, la déformation a un effet sur l'entropie. En effet, au-dessus de la température de transition vitreuse, les mouvements des segments de la chaîne sont libres et le comportement est essentiellement élastique (cette élasticité est d'origine entropique). Lors d'une déformation à l'état caoutchoutique, il est possible de décomposer cette déformation comme résultant de deux forces : une force entropique et une force due à une variation d'énergie interne (Figure II-4.).

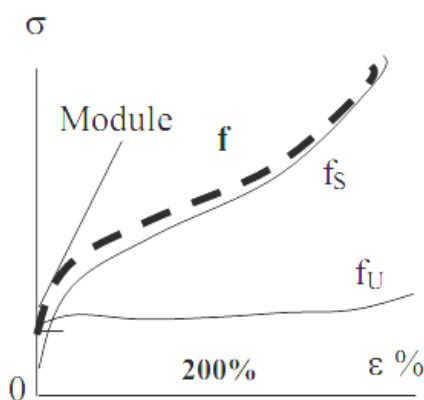


Figure II-4. : Courbe contrainte-déformation d'un caoutchouc, $f = f_s + f_u$ avec f : force totale, f_s : force d'origine entropique et f_u : force à l'origine d'une variation d'énergie interne (Marchal 2006).

La force f_u , liée à la variation d'énergie interne, représentée par la valeur à l'origine (Figure II-4.) est essentiellement liée à des contributions intra-chaînes. Elle intervient essentiellement lors de la mise en tension des segments, c'est-à-dire aux petites déformations. L'augmentation

de la force, f , aux grandes déformations est due à la diminution du nombre de conformation accessible aux molécules.

L'origine de l'élasticité caoutchoutique, d'un point de vue thermodynamique, fut décrit par Kuhn (1936). A partir d'une théorie statistique, il a décrit le comportement entropique de cette élasticité. Il a montré que la contrainte qui résulte d'une déformation est directement liée à la diminution du nombre de conformations accessibles aux molécules. Chaque chaîne constitue ce que l'on appelle un « ressort entropique » : la traction tend à l'orienter dans une direction commune aux autres chaînes; par contre, l'agitation thermique tend à lui conférer une orientation aléatoire, ce qui donne lieu à une force de rétraction. La Figure II-5. met en évidence cette force de rétraction dans le cas d'un élastomère réticulé. Lors de l'augmentation de la température, entre -60 et 60°C , l'agitation thermique augmente ce qui donne lieu à une augmentation de la force de rétraction (faisant référence à la contrainte). La diminution de la contrainte avec la température, entre -80 et -60°C , est due à la contraction thermique de l'échantillon aux environs de sa transition vitreuse.

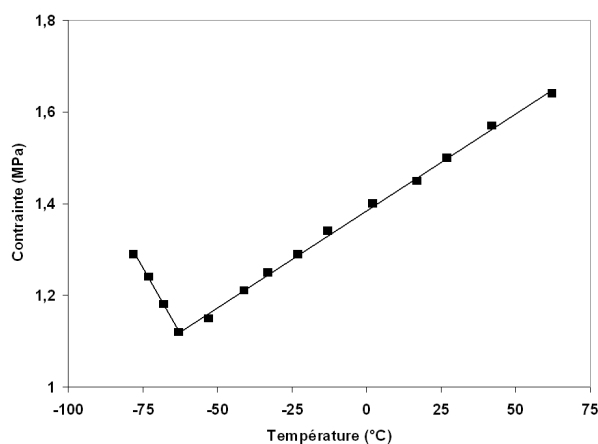


Figure II-5. : Evolution de la contrainte de rétraction, à allongement constant (de 350%), en fonction de la température (Treloar 1975).

Il existe une zone appelée viscoélastique où le comportement du réseau macromoléculaire est intermédiaire entre la déformation à l'état vitreux et la déformation à l'état caoutchoutique (Figure II-6.).

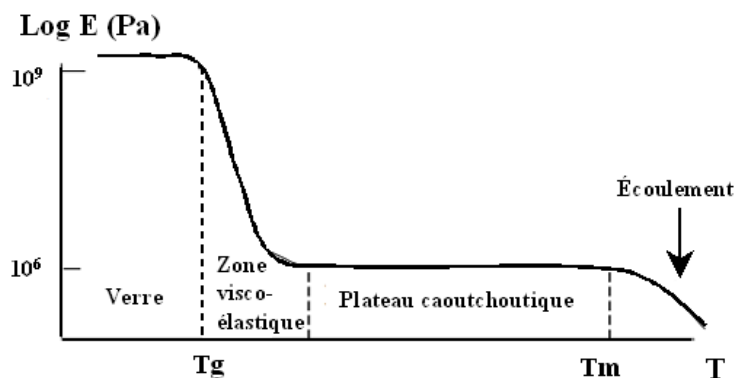


Figure II-6. : Evolution du module, E , d'un polymère amorphe en fonction de la température. Quatre domaines sont observés: l'état vitreux, viscoélastique, caoutchoutique et l'écoulement.

Dans cette zone viscoélastique, au voisinage de la transition vitreuse, les mouvements des segments de la chaîne sont possibles mais ralentis, ils requièrent l'application d'une force et produisent une dissipation d'énergie, le comportement est dit « viscoélastique ». Dans ce domaine il arrive que la déformation implique de l'élasticité entropique ainsi qu'une composante anélastique.

2.3.1. Impact de la déformation sur la mobilité moléculaire :

L'équipe d'Oleinik (Oleinik 1989; Oleinik et al. 1998; Oleinik et al. 2006; Rudnev et al. 2007) s'est particulièrement intéressé à l'effet d'une déformation à l'état vitreux sur la mobilité moléculaire. Ils ont pour cela utilisé différentes techniques d'analyses comme l'analyse enthalpique différentielle (DSC), la spectroscopie InfraRouge (IR), la spectroscopie mécanique (DMTA) ainsi que la spectroscopie par annihilation de positron (PALS). Ils ont observé qu'une déformation en dessous de T_g provoquait une orientation des chaînes accompagnée par la création et le développement de sites micro-cisaillés. Ces zones de micro-cisaillage sont le centre d'une augmentation de la mobilité. Ils ont attribué l'augmentation de la mobilité, dans ces zones micro-cisaillées, à la déformation anélastique.

Différents auteurs ont étudié l'effet d'une déformation à l'état caoutchoutique sur la mobilité moléculaire (Diazcalleja et al. 1986; Diazcalleja et al. 1988; Shelby and Wilkes 1998; Shelby et al. 2001; Munch et al. 2006; Stoclet 2010). Différentes observations sont rapportées :

Shelby et Stoclet (Shelby and Wilkes 1998; Shelby et al. 2001; Stoclet 2010) ont observé que la déformation induit une diminution de la mobilité moléculaire. Par la mesure de vitesse de relaxation de volume et de fluage, Shelby et al. (1998, 2001) observent une

diminution significative de la mobilité associée à α en parallèle à une augmentation de la mobilité associée à β . Pour interpréter ces résultats, ils ont suggéré que l'alignement des chaînes provoque une augmentation de la taille des domaines de coopérativité des processus α et une augmentation de la taille des zones de volume libre dans lesquelles les segments reliés au processus β relaxent. Stoclet (2010) observe un décalage vers les hautes températures de la chute du module (E'), mesuré par spectroscopie mécanique. Il explique cette diminution de mobilité par la création d'une phase mésomorphe précurseur de la phase cristalline induite par la déformation.

Munch et al. (2006) n'ont pas observé d'impact d'une déformation au dessus de T_g sur la mobilité moléculaire. Leur étude a été réalisée par spectroscopie mécanique sur des élastomères réticulés. Les échantillons étaient étirés au dessus de T_g puis relaxés durant un certain temps permettant de supprimer les contraintes. La réticulation permettait de maintenir l'orientation des chaînes durant la relaxation des contraintes. Ils n'ont pas observé d'impact de la déformation sur la densité d'arrangements du système et en ont déduit que les changements d'entropie de conformation n'ont pas d'effet sur la mobilité moléculaire.

DiazCalleja et al. (1986, 1988), qui ont réalisé des essais dans des conditions proches à celles utilisées par Munch et al. (2006), observent un décalage du pic de relaxation α vers les basses températures avec l'étirement lors d'une déformation au dessus de T_g .

Ces différentes observations mettent en évidence qu'il n'y a pas de comportement modèle pour un polymère déformé au dessus de sa T_g . Il semble que la structure du polymère (chaînes linéaires, encombrement stérique, réticulation chimique, ...) impacte la réponse du polymère lors d'une sollicitation mécanique.

2.3.2. Orientation moléculaire :

Bien qu'à l'échelle moléculaire les polymères peuvent présenter un caractère fortement anisotrope, la disposition aléatoire des segments conduit à un état isotrope à l'échelle macroscopique, le matériau possède alors les mêmes propriétés physiques suivant toutes les directions.

Toutefois lors d'une déformation, suivant la structure du polymère ainsi que le taux d'étirement, les segments s'orientent progressivement dans le sens de la déformation conduisant à une anisotropie macroscopique. Cette anisotropie globale, aussi appelée orientation macromoléculaire, peut être sondée par différentes techniques d'analyses comme

la résonance magnétique nucléaire (RMN), la diffusion des rayons X (WAXS), la polarimétrie, la spectroscopie Raman ainsi que la spectroscopie infrarouge (Ward 1985). Pour ces trois dernières techniques, c'est grâce à la polarisation du rayonnement qu'on obtient des informations sur l'orientation.

Suivant la méthode de détermination et si l'orientation présente une symétrie axiale on peut remonter à la fonction d'orientation (f), introduite par Hermans et al. (1946) (Relation II-2.):

$$f = \frac{1}{2} \times (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \quad \text{Relation II-2.}$$

θ correspond à l'angle entre l'axe des chaînes et l'axe faisant référence à la direction d'étirement du polymère. Cette fonction d'orientation conduit à une valeur adimensionnelle comprise entre -0,5 et 1. 0 représentant l'état isotrope, -0,5 correspond à un état d'orientation perpendiculaire à la direction de déformation et 1 correspond à un état parfaitement aligné dans le sens de la déformation. La valeur 1 n'est en fait jamais atteinte, et d'autant plus dans le cas des polymères amorphes.

La mesure de l'orientation par WAXS nécessite l'acquisition de spectre 2D, et donc l'utilisation d'un détecteur bidimensionnel. La Figure II-6. représente des clichés 2D obtenus par WAXS sur un échantillon de PLA à différents taux d'étirements. La mesure de l'orientation est effectuée par intégration du halo caractérisant l'amorphe suivant l'angle azimutal. Cet angle azimutal varie sur 360° . A partir de la représentation de l'intensité moyenne du halo amorphe en fonction de l'angle azimutal, l'axe d'orientation des segments par rapport à la direction d'étirement peut être déterminé. Il est ensuite possible de remonter à la valeur de la fonction d'orientation, cependant cela nécessite de répondre à certaines règles (Pick et al. 1980 ; Biangardi 1982).

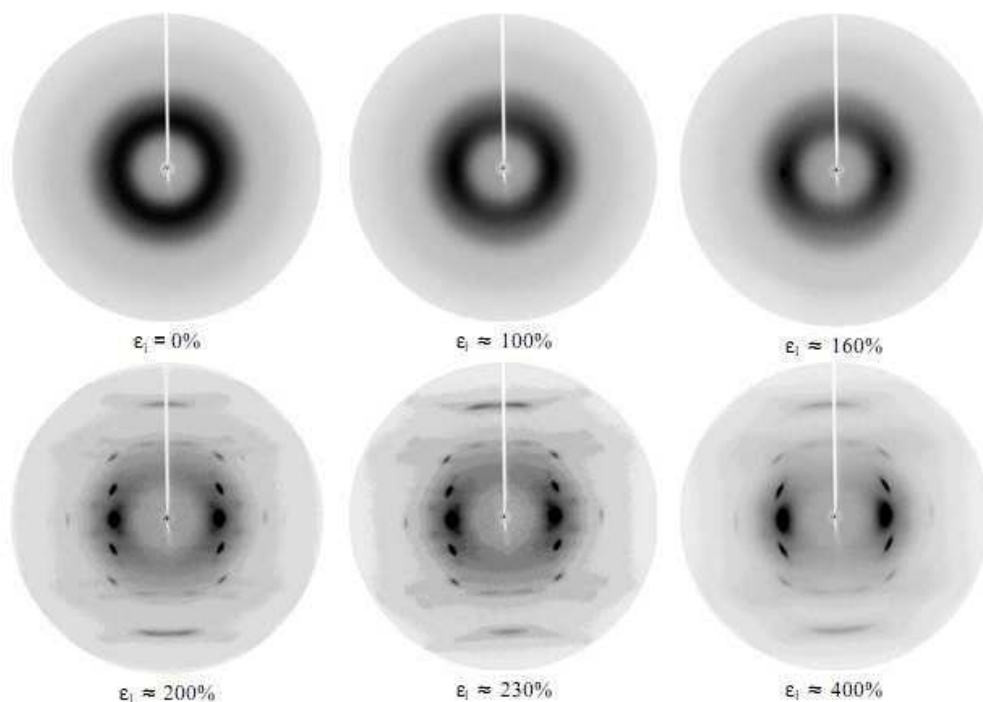


Figure II-6. : Clichés 2D WAXS d'un échantillon de PLA déformé à 80°C (axe de sollicitation verticale) à différents taux de déformation (Stoclet et al. 2010).

La Figure II-6. met en évidence l'évolution de l'orientation en fonction du taux d'étirement pour un polymère amorphe. On peut voir que l'orientation progressive des macromolécules provoque une cristallisation qui débute aux environs de 160-200% de déformation, le halo, caractéristique de l'amorphe, se transforme en tache, caractéristique du cristal. Cette cristallisation (appelée cristallisation sous contrainte) est due à l'alignement des chaînes sur de longues distances, cet alignement favorise alors la formation de cristaux. Cela est observé uniquement sur les polymères cristallisables et est fonction de paramètres cinétiques (vitesse de déformation, température).

Une méthode communément utilisée pour caractériser l'orientation des chaînes est la spectroscopie infrarouge polarisée. Elle a l'avantage de désigner les conformations impliquées dans l'orientation des chaînes. C'est la polarisation du faisceau infrarouge qui met en évidence l'anisotropie des conformations. L'observation de l'orientation est obtenue par l'acquisition de deux spectres, un spectre obtenu avec la polarisation 0 (parallèle à la déformation) et un spectre obtenu avec la polarisation 90 (perpendiculaire). Le rapport des deux intensités à la vibration choisie (correspondant à une certaine liaison ou conformation) permet de rendre compte du rapport dichroïque. Si ce rapport est égal à 1, alors aucune orientation n'est privilégiée, lorsqu'il est inférieur à 1 cela implique une orientation

perpendiculaire au sens de l'analyse, qui fait référence à la direction d'étirement, et si il est supérieur à 1 alors l'orientation se développe parallèlement à la déformation. Pour une structure (conformation) parfaitement connue, il est possible de déterminer la fonction d'orientation pour chaque conformation impliquée dans l'orientation, en faisant intervenir un angle, appelé angle du moment de transition. Il représente l'angle entre la direction principale de la chaîne et la direction d'étirement, cet angle est différent pour chaque bande étudiée. (Myers and Cooper 1994).

Deux principaux modèles tentent de relier l'orientation des segments à l'orientation globale induite par une déformation macroscopique : les modèles pseudo-affin et affin. On peut aussi citer le modèle du réseau fantôme qui permet une meilleure description grâce à la prise en compte des fluctuations aux jonctions.

La connaissance des propriétés anisotropes des macromolécules est donc d'une grande importance et a fait l'objet de nombreuses publications dans ce domaine notamment par l'équipe de Ward I.M (Ward 1985; Bower et al. 1986; Long and Ward 1991; Spiby et al. 1992).

Dans le cas des polymères à mémoire de forme, de la classe étudiée, la possibilité pour les chaînes de s'orienter sans pour autant cristalliser, ce qui est le cas pour de nombreux polyesters, est primordiale. Il est admis que les polymères à structure linéaire sont plus adaptés à l'orientation que les polymères à chaînes ramifiées.

2.3.3. Contraintes résiduelles :

Dans les limites de la viscoélasticité linéaire, réponse proportionnelle aux sollicitations (contraintes, déformation, vitesse), les contraintes obtenues durant la déformation d'un polymère sont figées lors du refroidissement. Elles sont alors stockées par le réseau macromoléculaire, sous forme de contraintes résiduelles. Les contraintes résiduelles sont couramment invoquées en mécanique pour rendre compte des propriétés de matériaux solides hors-équilibre. L'objectif est de décrire un système hors-équilibre par un système à l'équilibre mais soumis à une contrainte. Les contraintes résiduelles sont généralement induites au-dessus de T_g , on peut donc s'attendre à ce qu'elles soient de l'ordre du module au plateau caoutchoutique, c'est à dire proche de 10^6 Pascal (Pa). Pour un polymère enchevêtré, les contraintes résiduelles ont la possibilité de relaxer dans la mesure où les chaînes peuvent défaire et refaire leurs enchevêtrements. C'est le temps de reptation qui gouverne la dynamique de ces mouvements. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que les contraintes

résiduelles, liées à l'anisotropie des chaînes, relaxent avec pour temps caractéristiques le temps de reptation (Doi and Edward 1978). Lorsque le polymère est recuit au-dessus de T_g pendant une durée supérieure au temps de reptation, les contraintes résiduelles relaxent.

Tout procédé de mise en forme va induire des contraintes résiduelles au sein du polymère. Le moyen le plus courant pour les supprimer est d'effectuer un recuit, quelques degrés au dessus de T_g , pour permettre aux macromolécules de retrouver un état d'équilibre métastable. Souvent très dommageable, les contraintes résiduelles sont le siège de ruptures précoces. Leurs études font appel à la photoélasticimétrie, technique non destructive.

2.3.3.1. Relaxation de contraintes :

A l'état vitreux, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre à partir d'un état hors d'équilibre est infiniment long. Si la mobilité augmente suffisamment, le système tend vers un état d'équilibre aux échelles de temps du laboratoire. C'est dans la nature hors équilibre de l'amorphe que se trouve l'origine de l'effet mémoire de forme.

La relaxation des contraintes résiduelles nécessite donc de stimuler le matériau pour provoquer une augmentation de la mobilité moléculaire.

Chapitre 3 : Structure et propriétés de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide complexe d'origine végétale. Avec la cellulose ce sont les deux principaux composés glucidiques des végétaux supérieurs. Il représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve principalement dans les organes de réserve des plantes telles que les céréales (30-80% de la matière sèche, ms), les tubercules (60-90% ms) et les légumineuses (25-50% ms). L'amidon constitue la principale source d'énergie pour l'alimentation humaine et animale. C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant, matières sucrantes. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile, etc. Ces dernières années, il a été utilisé pour la fabrication de biocarburants. Du fait de son faible coût, de sa disponibilité et de ses propriétés thermoplastiques, il se pose également comme un candidat de choix pour la production de matières plastiques renouvelables et biodégradables. La revue bibliographique présentée ci-dessous est destinée à apporter les bases nécessaires à l'interprétation et la discussion des résultats obtenus dans le cadre de la thèse.

3.1. Composition et structure primaire de l'amidon

L'amidon est un polymère du glucose, $C_6H_{10}O_5$, composé de deux homopolymères de structures primaires différentes : l'amylose, macromolécule quasiment linéaire, et l'amylopectine, macromolécule fortement ramifiée. La teneur en amylose diffère suivant l'origine botanique de l'amidon. Elle varie entre environ 1% (amidon de maïs cireux ou waxy) et 70-80% (amidon de pois ridé et maïs riche en amylose).

L'amidon est constitué d'entités granulaires semi-cristallines qui résultent d'une organisation spécifique de ses deux constituants. L'amidon contient également en faibles quantités des constituants non glucidiques représentant de 0,1 à 2% selon l'origine botanique. Ces composants mineurs sont principalement des lipides, des protéines et des minéraux localisés aussi bien en surface des grains qu'à l'intérieur.

3.1.1. L'amylose :

L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités D-glucose liées par des liaisons de type α -(1,4) (Figure III-1.). Elle est composée de 500 à 6000 unités glucose selon l'origine botanique, le degré de polymérisation moyen est de l'ordre de 500. La masse molaire moyenne en poids (Mw) de l'amylose est comprise entre 10^5 - 10^6 g/mol (Banks et al. 1974a). Certaines chaînes d'amylose peuvent être ramifiées par des liaisons α -(1,6) (Banks et al. 1974b). Le nombre de ces ramifications est cependant faible, il augmente lorsque la masse moléculaire Mw est grande.

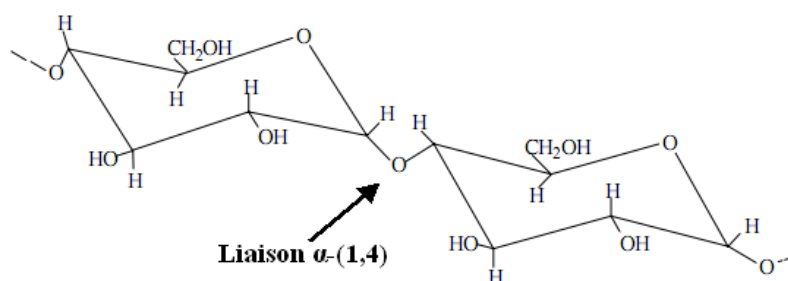


Figure III-1. : Structure chimique de l'amylose.

L'amylose a la spécificité de pouvoir complexer des molécules. Sa conformation et son mode de liaison lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 à 8 unités glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène intramoléculaire (Buléon et al. 1998a; Buléon and Colonna 2007). Les groupements hydrophiles étant orientés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur, ces simples hélices ont une cavité centrale hydrophobe dans laquelle vont venir se loger les molécules complexées. L'amylose peut être extraite à partir de grains d'amidon dispersés dans l'eau par complexation avec certains alcools.

3.1.2. L'amylopectine :

L'amylopectine (Figure III-2.), contrairement à l'amylose, est un polymère fortement ramifié. Elle est formée par l'association d'unités D-glucose principalement reliées par des liaisons α -(1,4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1,6). Ce sont les liaisons α -(1,6) qui lui confèrent sa

structure ramifiée. Sa masse moléculaire peut atteindre 10^7 - 10^8 g/mol selon l'origine botanique.

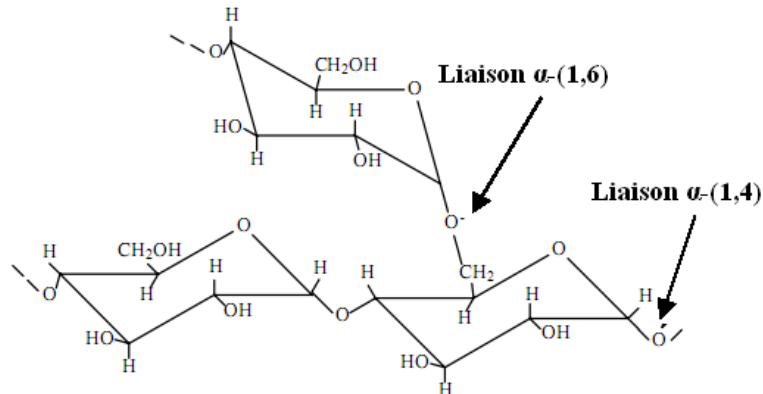


Figure III-2. : Structure chimique de l'amylopectine.

Cette structure peut être représentée par un ensemble de chaînes courtes, de degré de polymérisation (DP) d'environ 15-20 (chaînes A), formant des arborescences terminales. Elles sont reliées entre elles par des chaînes plus longues (DP 40-45) (chaînes B) qui forment l'ossature de la molécule. Une chaîne de DP supérieur à 60 (chaînes C) porte l'unique extrémité réductrice de la molécule (Figure III-3.). Les différences structurales dues à l'origine botanique portent essentiellement sur le rapport chaînes longues sur chaînes courtes : ce dernier est de l'ordre de 5 pour les amylopectines des tubercules, de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et de légumineuses (Robin et al. 1974; Colonna and Mercier 1984).



Figure III-3 : Représentation d'une grappe d'amylopectine (French 1972).

Au cours des années, différents modèles structuraux de l'amylopectine ont été proposés (Figure III-4.). La structure en grappe confère des propriétés physico-chimiques particulières à l'amylopectine : une faible capacité de liaison à l'iode, ainsi qu'une viscosité intrinsèque très faible compte tenu de sa masse molaire très élevée.

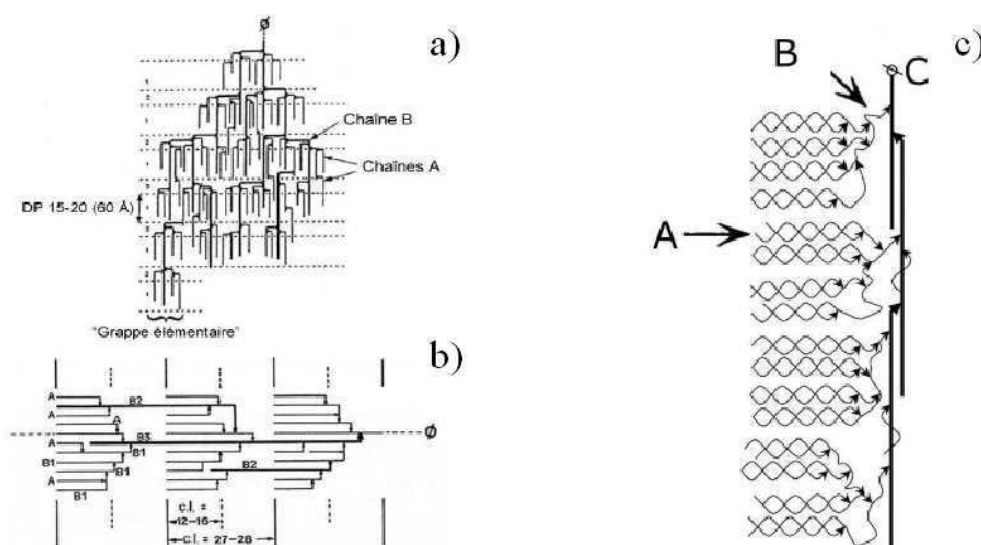


Figure III-4. : Différents modèles d'une chaîne ramifiée d'amylopectine a : (Robin et al. 1975), b : (Hizukuri 1985), c : (Bertoft 2004).

3.2. Morphologie et ultrastructure

A l'état natif, l'amylose et l'amylopectine sont associées au niveau d'entités granulaires semi-cristallines appelées grains d'amidon, dont la taille (1 à 100 μm) ; la morphologie (sphérique, lenticulaire, ...), la composition (amylose/amylopectine), la position du hile (point de départ de la croissance du grain d'amidon) dépendent de l'origine botanique (Figure III-5.). Par microscopie optique, il est alors facile de déterminer l'origine de l'amidon.

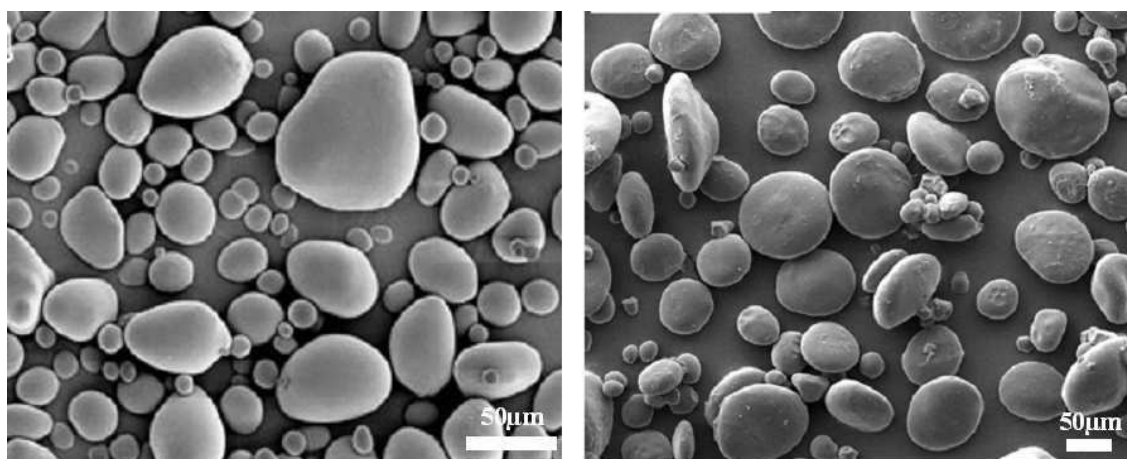


Figure III-5. : Observation par microscopie électronique à balayage (MEB) de grains d'amidon de pomme de terre (gauche), et de blé (droite).

Figure III-5., il est observé que l'amidon de pomme de terre présente une forme ellipsoïdale avec une grande hétérogénéité en taille, de 20 μm à 100 μm , alors que l'amidon de blé présente une forme cylindrique avec une taille d'environ 20 à 50 μm .

L'ultrastructure du grain a été étudiée le plus souvent après hydrolyse acide, enzymatique ou après oxydation périodique (Gallant et al. 1974; Robin et al. 1974; Oostergetel and Vanbruggen 1993). Des coupes minces de grains d'amidon partiellement hydrolysés observées en microscopie électronique à transmission montrent une structure en oignons formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines (Gallant and Guilbot 1969; Oostergetel and van Bruggen 1987). Ces couches d'épaisseur variant de 120 à 400 nm correspondraient aux anneaux de croissance du grain (Gallant et al. 1992).

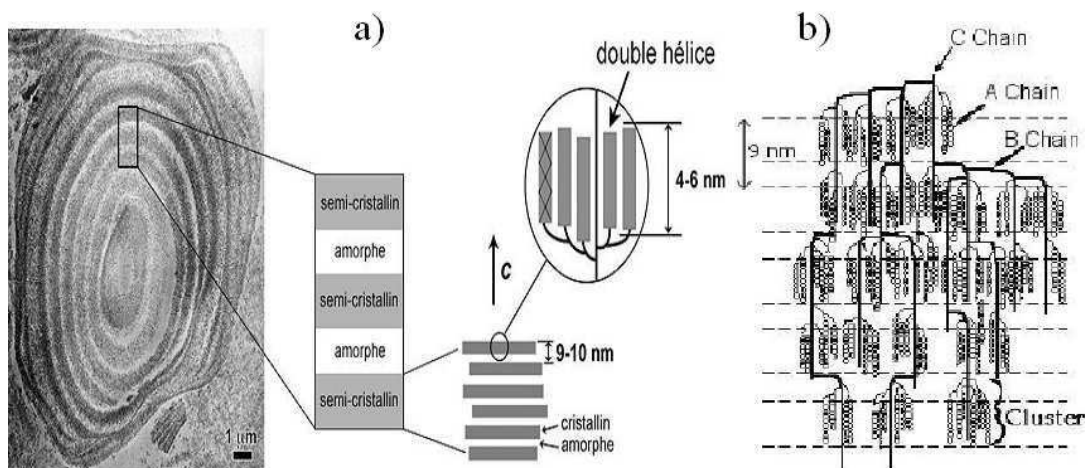


Figure III-6. : Différents niveaux d'organisation au sein d'un grain d'amidon (Jenkins and Donald 1995).

Il a été montré que ces anneaux de croissances ont une organisation lamellaire interne (Gallant et al. 1974 ; Robin et al. 1974; Smith 1999) (Figure III-6.a). Il s'agit d'une superposition de couches amorphes et cristallines formant des lamelles tangentes aux anneaux de croissance. La distance de répétition lamelle amorphe / lamelle cristalline a été déterminée par diffraction des rayons X aux petits angles et est évaluée à 9-10 nm (Cameron and Donald 1993; Jenkins et al. 1993; Jenkins and Donald 1995). D'après Jenkins et al. (1993), cette épaisseur est une caractéristique universelle des grains d'amidon quelle que soit leur origine botanique. Un modèle d'organisation du grain d'amidon reprenant les différentes échelles structurales a été établi (French 1984; Jenkins and Donald 1995). La structure des couches semi-cristallines serait superposée à la structure en grappe de l'amylopectine (Figure III-6.b),

les lamelles cristallines étant composées des chaînes courtes de l'amylopectine alors que les lamelles amorphes contiendraient les points de branchement.

Par la suite, d'autres modèles ont été développés, mettant en œuvre des domaines d'organisation de dimensions supérieures, et notamment l'organisation en « blocklet » (Gallant et al. 1997). Ces blocklets pourraient correspondre aux super hélices proposées par Oostergetel and Van Bruggen (1993).

Waigh et al. (1997, 2000) ont prolongé et confirmé cette modélisation en assimilant la structure semi-cristalline de l'amidon à un cristal liquide. Dans ce modèle, la molécule d'amylopectine comprend trois fractions : des unités rigides (ou mésogènes) (fraction i), des bras espaceurs flexibles (amorphe) (fraction ii) et un squelette flexible (amorphe) (fraction iii). Les unités rigides correspondent aux doubles hélices, les bras espaceurs limitent le couplage entre les unités rigides et conduisent à deux états : l'état nématique et l'état smectique (Waigh et al. 2000). A l'état nématique, les doubles hélices tendent à aligner leurs axes longs, mais ne forment pas de lamelles (Figure III-7.). L'hydratation entraîne l'empilement des doubles hélices, leur mobilité étant alors plus importante. Ceci fait apparaître la périodicité smectique lamellaire déterminée par diffraction des rayons X aux petits angles, SAXS, (Donald et al. 2001). Dans ce cas, les clusters sont mieux organisés et la cristallinité augmente.

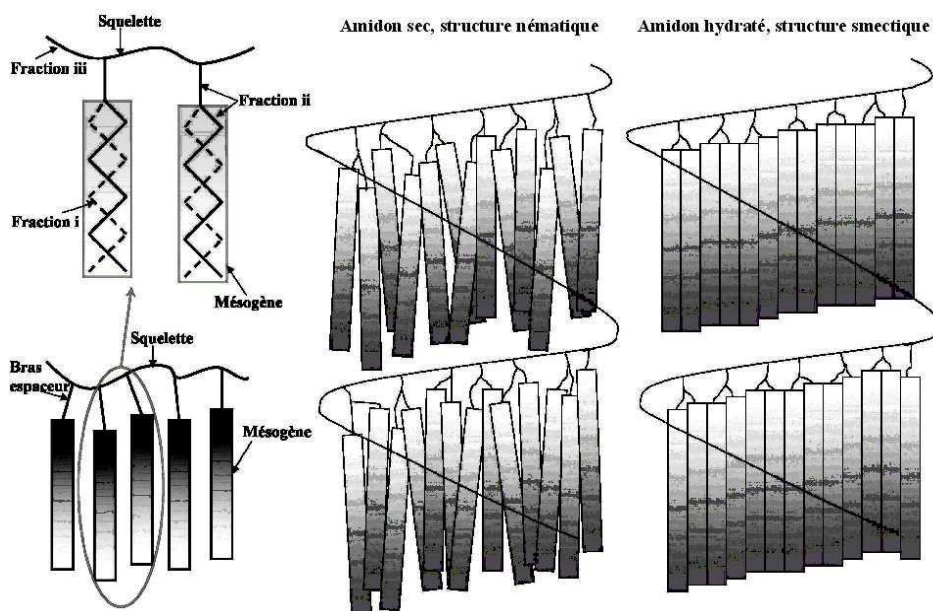


Figure III-7. : Modèle cristaux liquide de Waigh et al. (2000). Fractions : (i) unité rigide, (ii) bras espaceurs, (iii) squelettes.

3.3. Organisation semi-cristalline

3.3.1. Phase cristalline :

Selon l'origine botanique, les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes principaux en fonction du type de diagramme obtenu par analyse aux rayons X (WAXS) (Figure III-8.) :

- o Morphologie A : caractéristique des amidons de céréales avec des pics caractéristiques pour les angles 2θ : $10,1^\circ$; $11,3^\circ$; $14,9^\circ$; 17° ; $18,1^\circ$; 23° ; $23,9^\circ$ et 26° (radiation $\text{CuK}\alpha 1$).
- o Morphologie B : caractéristique des amidons de tubercules, de céréales riches en amylose ($> 40\%$) et des amidons rétrogradés avec des pics caractéristiques pour les angles 2θ : $5,6^\circ$; $10,1^\circ$; $11,3^\circ$; $14,9^\circ$; 17° ; $19,5^\circ$; 22° ; $23,9^\circ$ et 26° (radiation $\text{CuK}\alpha 1$).
- o Morphologie C : intermédiaire entre les deux autres et caractéristique des amidons de légumineuses et de racines, correspond soit à un mélange de grains de type A et de type B (Sarko and Wu 1978), soit à un mélange de cristallites A et B au sein d'un même grain. L'amidon de pois lisse possède par exemple des cristallites de type B au centre du grain et des cristallites de type A à la périphérie (Bogracheva et al. 1998; Buléon et al 1998b).

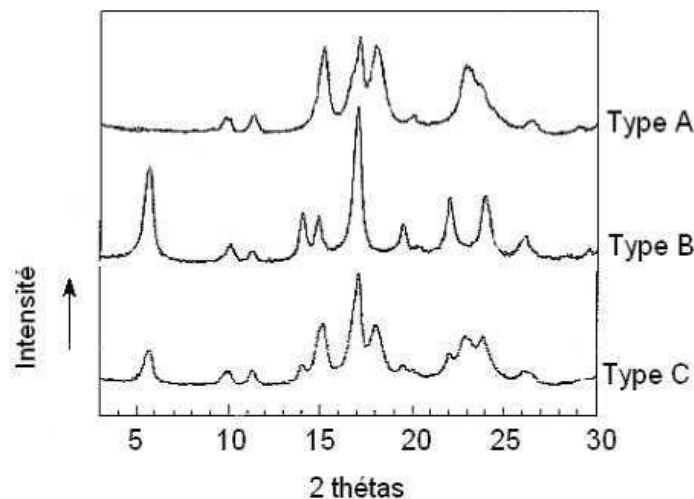


Figure III-8. : Diagramme de diffraction des rayons X pour des amidons cristallins de type A, B et C.

Les diagrammes WAXS d'amidon natif présentent des pics larges et peu intenses en raison du petit nombre de cristaux et de leurs petites tailles. De plus, la résolution des pics dépend de la teneur en eau, en effet, plus cette teneur en eau augmente plus les pics s'affinent. Ceci implique que l'eau présente participe à la structure cristalline des amidons (Kainuma and

French 1972). Le degré de cristallinité de l'amidon natif varie de 15% à 45% selon l'origine botanique (Zobel 1988). Ainsi les modèles de structure tridimensionnelle proposés pour les types A et B ont été obtenus à partir d'amylose qui peut être recristallisée dans les mêmes types allomorphiques que ceux qui sont présents dans les lamelles cristallines de l'amidon natif (Buléon et al. 1984). Les modèles les plus récents concernant les structures de type A et B proposent un arrangement parallèle de doubles hélices gauches à brin parallèle (Imberty and Perez 1988; Imberty et al. 1991, Takahashi et al. 2004, Popov et al. 2009). Les doubles hélices comportent 2x6 unités glucose par tour avec un pas d'environ 2,1 nm. Chaque double hélice est disposée parallèlement à sa voisine avec un décalage d'un demi-pas selon l'axe de la double hélice pour former des « duplex » présents à la fois dans les types A et B. Cette structure est stabilisée par des interactions de type Van Der Waals et des liaisons hydrogène (Zobel 1988).

Les différences entre les polymorphes A et B résident dans l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline et la quantité d'eau présente entre ces doubles hélices. Le polymorphe B aurait une symétrie hexagonale avec pour paramètres $a=b=1,85\text{nm}$ et $c=1,04\text{nm}$ ainsi que le groupe d'espace $P6_1$, dans laquelle chaque double hélice possède trois voisines (Figure III-9.). De cet arrangement résulterait une cavité centrale dans laquelle se logent 36 molécules d'eau par maille.

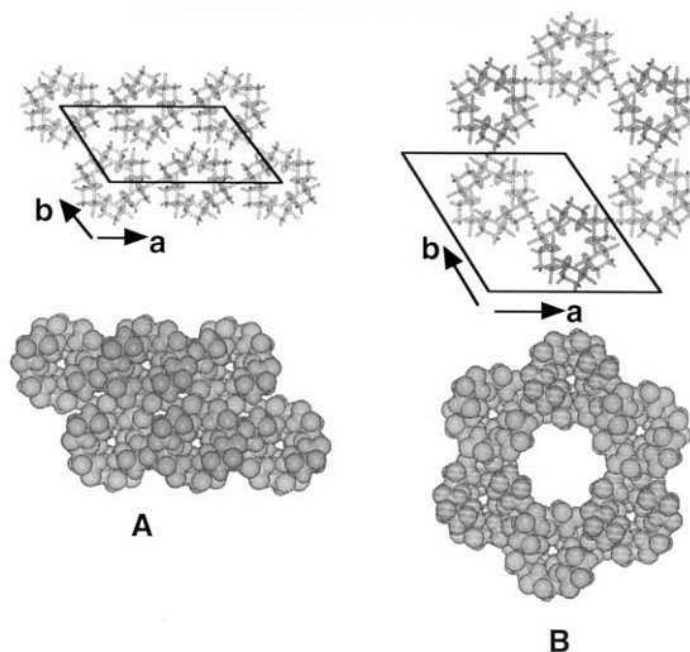


Figure III-9. : Empilement des doubles hélices d'amylose dans les types cristallins A et B (Buléon et al. 1998a).

En revanche pour le polymorphe A, Imberty et al. (1988) ont proposé une structure type maille monoclinique avec pour paramètres : $a=2,124\text{nm}$ – $b=1,172\text{ nm}$ – $c=1,069\text{nm}$ et $\gamma=123,5^\circ$ selon le groupe d'espace B2, où chaque double hélice est voisine de six autres avec 4 molécules d'eau par maille. Ce modèle a été affiné récemment à 0,13 nm de résolution par Popov et al. (2009), ils proposent 8 molécules d'eau par maille ainsi qu'une structure plus compacte avec des doubles hélices légèrement déformées par la présence de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles primaires.

3.3.2. Phase amorphe :

La structure et la dynamique de la phase amorphe ont été beaucoup moins étudiées que la structure cristalline. Elles sont néanmoins très importantes au sein du grain d'amidon. Les principales informations connues sont issues d'études par RMN du solide (Paris et al. 2001a,b) et de modélisation moléculaire (Trommsdorff and Tomka 1995a,b). La limite entre zone cristalline et zone amorphe n'est pas bien marquée, l'amylose et l'amylopectine participeraient alternativement à ces deux phases (French 1984).

3.4. Orientation macromoléculaire

Observés en microscopie optique à lumière polarisée (Figure III-10.), les grains d'amidon sont biréfringents et présentent une croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile (French 1984). La biréfringence est positive ce qui implique une organisation radiale des chaînes macromoléculaires au sein du grain.

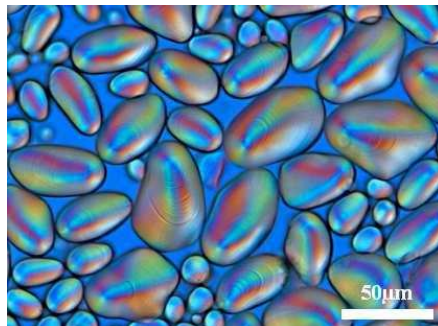


Figure III-10. : Amidon de pomme de terre observé sous microscope en lumière polarisée.

Par la suite Buléon et al. (1997, 1998b) ont étudiés des grains d'amidon présentant différents allomorphes (A et B) par WAXS sur source Synchrotron (ESRF). Ils ont réalisé des analyses à différents endroits du grain pour observer si le contraste observé par lumière polarisée est à relier à une différence d'orientation des macromolécules au sein du grain. Ils observent pour les différents allomorphes qu'aucune orientation n'est observée au niveau du hile. Dans le cas de l'allomorphe A, ils n'observent pas d'orientation privilégiée quelque soit la position du faisceau par rapport au grain. Dans le cas de l'allomorphe B, ils observent une orientation des chaînes radiales aux couches concentrique (anneaux de croissance). Plus ils s'éloignent du hile est plus l'orientation est marquée.

3.5. Déstructuration de l'amidon

3.5.1. Transition hydrothermique de l'amidon :

L'amidon est constitué d'entités granulaires semi-cristallines insolubles dans l'eau à température ambiante. Au cours d'un chauffage, l'amidon subit différentes transitions de phase qui se produisent uniquement en présence d'une quantité minimale d'eau. La transformation complète conduit à la solubilisation des macromolécules constitutives de l'amidon. Lors d'un traitement thermique, la déstructuration de l'amidon correspond à la perte des structures granulaire et cristalline. L'intensité et la nature des mécanismes de transformation sont fonction de la teneur en eau. Les températures et les énergies de transformation sont généralement détectées par analyse enthalpique différentielle (DSC) (Figure III-11.).

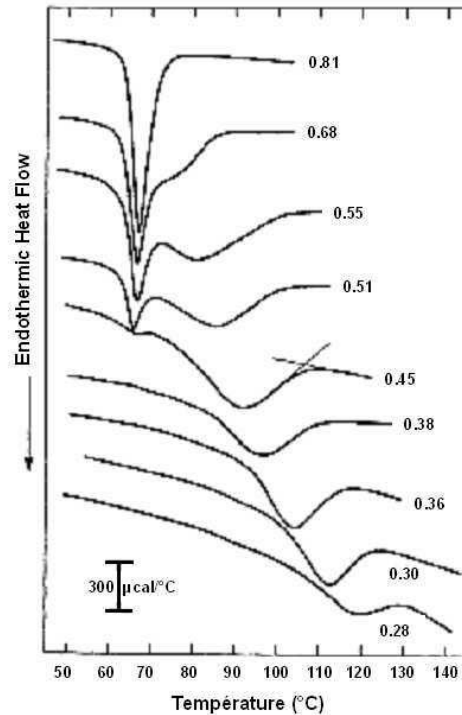


Figure III-11. : Thermogramme DSC d'amidon de pomme de terre à différentes fractions volumiques d'eau (Donovan 1979).

En excès d'eau ($> 70\%$), l'amidon subit un seul événement thermique autour de $60-70^{\circ}\text{C}$ attribué à une transition de fusion-dissolution correspondant à la gélatinisation : les grains d'amidon gonflent de manière irréversible et, simultanément à la perte de cristallinité, l'amylose diffuse hors des grains. Lors du refroidissement, le système se gélifie aux environs de 60°C . Le système rétrograde par formation de liaisons hydrogène intermoléculaires qui aboutissent à une recristallisation partielle du réseau macromoléculaire. Lors de cette rétrogradation, l'amylose se réorganise en premier, elle forme une matrice emprisonnant des fantômes de grains riches en amylopectine (Miles et al. 1985) (Figure III-12.).

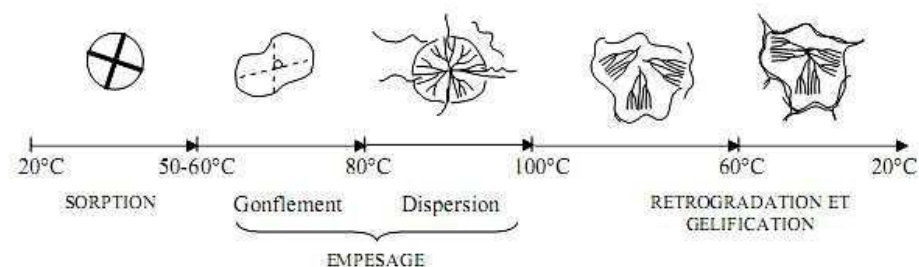


Figure III-12. : Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon (Buléon et al, 1990).

En revanche, en milieu faiblement hydraté ($< 60\%$ d'eau), le mécanisme de transformation de l'amidon est plus complexe : deux ou trois transitions hydrothermiques sont observées par

analyse enthalpique différentielle (Zobel 1992). Les premières études DSC sur les transitions de phase de l'amidon ont montré que deux principaux endothermes à 60 et 80-95°C, apparaissaient à des teneurs en eau intermédiaire (entre 35% et 55% d'eau b.h.) (Donovan 1979) (Figure III-11.). La présence de lipides dans l'amidon peut conduire à une troisième transition attribuée à la fusion des complexes amylose lipides formés lors de la mesure à une température de 100°C. Les deux principaux endothermes, observés pour de nombreux amidons, ont été interprétés différemment, comme deux transitions de gélatinisation en excès d'eau et de fusion en milieu peu hydraté (Donovan 1979; Blanshard 1987), ou comme une transition vitreuse superposée à un processus de fusion hors équilibre (Biliaderis et al. 1986; Slade and Levine 1988).

3.5.2. Transformation de l'amidon par extrusion :

L'extrusion est un procédé de mise en forme de la matière qui consiste à forcer la matière à passer à travers un orifice de petite dimension. Le produit est alors soumis à des pressions élevées, obtenues grâce à une ou deux vis. Une extrudeuse se compose d'un fourreau thermo-régulé, d'une ou deux vis (extrudeuse mono ou bi-vis) et d'une filière en sortie dont la géométrie est variable. Ce procédé assure la fusion du matériau solide initial, la mise en pression, le mélange et le cisaillement du matériau fondu. Il est utilisé dans de nombreux domaines, notamment la plasturgie et les industries alimentaires. C'est le procédé le plus utilisé pour la mise en forme des matériaux polymères (Agassant et al. 1996).

Au sein de l'extrudeuse, les grains d'amidons passent d'un état solide divisé à une phase fondue plus ou moins homogène en un temps très court. Ils subissent en outre un cisaillement intense associé à des températures élevées. Les propriétés d'auto-échauffement sont également exploitées, le cisaillement provoquant des frottements importants.

Dans le but d'évaluer la transformation subie par le produit il a été introduit l'énergie mécanique spécifique (EMS, en J/g) qui est considérée comme une base raisonnable d'estimation de l'intensité du traitement (Vergnes et al. 1987). Elle correspond à la puissance motrice apportée au produit divisé par le débit de la machine (Relation III-1.) :

$$EMS = \frac{(C \times \Omega)}{Q_m} \quad \text{Relation III-1.}$$

C étant le couple (N.m), Ω la vitesse de la vis (rad.s^{-1}) et Q_m le débit massique de l'extrudeuse.

Les températures élevées au sein de l'extrudeuse engendrent une fusion des cristallites, plus ou moins complète selon la teneur en eau initiale du produit, la température de traitement et le cisaillement. Une transformation incomplète des grains peut être quantifiée par la mesure d'une gélatinisation « résiduelle » par calorimétrie en excès d'eau (Gomez and Aguilera 1984). L'absence d'endotherme de gélatinisation, un spectre WAXS caractéristique d'un matériel amorphe, des grains qui ne sont plus observés par microscopie révèlent une transformation totale. Pour l'obtention de produits totalement déstructurés, la température optimale est choisie en fonction des thermogrammes DSC. La Figure III-13., met en évidence l'évolution de la température de fusion, mesurée par DSC, en fonction de la fraction volumique en eau pour différents amidons. Pour un amidon de pomme de terre, les conditions les plus usuelles d'extrusion sont 110°C et 30% de teneur en eau (masse base sèche).

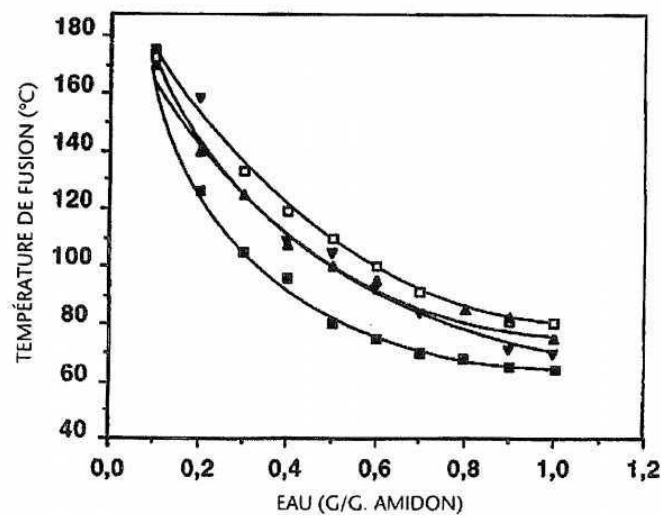


Figure III-13. : Température de fusion en fonction de la fraction volumique en eau pour des amidons de blé (■), maïs (□), pois (▼), et pomme de terre (▲) (Colonna and Buléon 1994).

Associé à l'effet de la température, l'effet du cisaillement sur les grains d'amidon est important. Par des traitements contrôlés dans un rhéomètre à pré-cisaillement suivis d'analyses par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et analyses enthalpique différentielle, Barron et al. (2001, 2002) ont montré que le traitement thermomécanique a un effet direct sur la perte de la structure granulaire des grains d'amidons en engendrant une fragmentation (Figure III-14.).

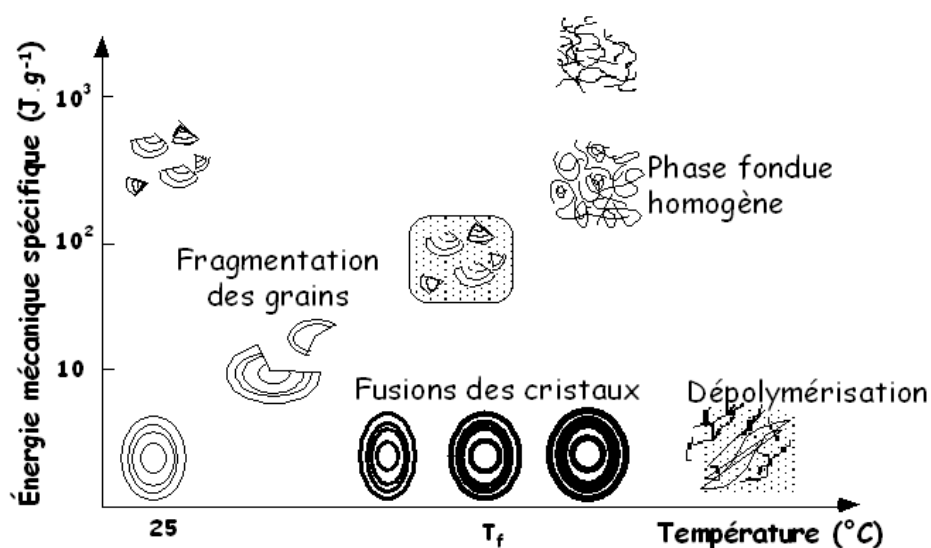


Figure III-14. : Mécanisme de transformation de l'amidon (28-30% d'eau) en fonction de la température de traitement et de l'énergie mécanique apportée (Barron et al. 2001).

Quand l'ensemble est fondu et qu'il n'existe plus de structure granulaire, les molécules d'amylose et d'amylopectine sont directement soumises à l'effet du traitement mécanique et une dépolymérisation se produit, entraînant une chute de la masse moléculaire, qui peut être mise en évidence par chromatographie d'exclusion stérique, diffusion de la lumière et des mesures de viscosité intrinsèque (Davidson et al. 1984; Gomez and Aguilera 1984; Colonna et al. 1989; Fujio et al. 1995). L'amylopectine, constituant plus ramifié, est plus sensible à la dégradation moléculaire que l'amylose (Figure III-15.). Cette sensibilité est probablement due à une différence de taille entre les macromolécules plutôt qu'à une sensibilité particulière des liaisons α -(1,6) au traitement thermomécanique.

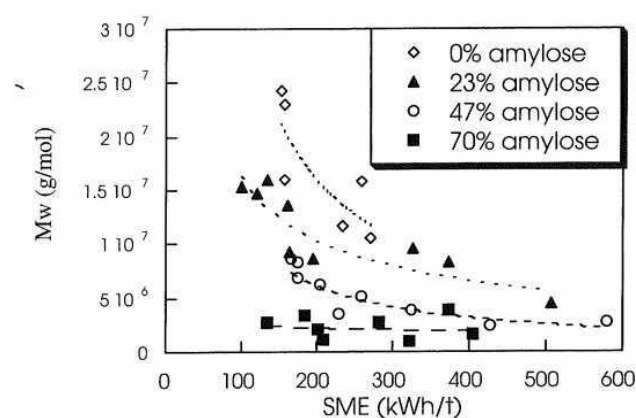


Figure III-15. : Effet de l'énergie mécanique spécifique sur la dégradation d'amidons à différents taux d'amylose (Baud et al. 1998).

3.6. Les matériaux à base d'amidon

Les matériaux à base d'amidon ont été largement étudiés en raison de leur faible coût, de leur caractère biodégradable et renouvelable. Depuis les premiers travaux réalisés sur les propriétés mécaniques et barrières de films à base d'amylose (Wolff et al. 1951), une quantité importante de travaux ont portés sur les propriétés des matériaux à base d'amidon (Bader and Goritz 1994; Lourdin et al. 1995; VanSoest et al. 1996; Rindlav et al. 1997).

Les films d'amidon sont obtenus par traitement thermomécanique (extrusion) ou solubilisation puis déshydratation de l'amidon (casting), conduisant à un état désorganisé des macromolécules d'amylose et d'amylopectine vraisemblablement enchevêtrées. La structure de ces films est principalement amorphe bien qu'un phénomène de rétrogradation puisse intervenir durant le stockage suivant les conditions.

L'amidon obtenu après transformation est appelé amidon thermoplastique. Par la suite, les travaux présentés concernent l'amidon thermoplastique à l'état amorphe.

3.6.1. Teneur en eau :

La connaissance des isothermes de sorption est extrêmement importante pour prédire l'état et le comportement physique des films d'amidons. Ces isothermes représentent la variation de la teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau, A_w , (Figure III-16.). Les isothermes ont une allure de type sigmoïde et sont établis à partir de données expérimentales. Les points expérimentaux sont généralement obtenus à partir d'échantillons conditionnés dans différentes activités de l'eau. On peut observer Figure III-16., l'influence de la température de stockage sur la teneur en eau au sein de films d'amidon. Lors d'un stockage à $A_w=0,4$, cette teneur en eau vaut 5, 7 et 8% lors d'une température de 5, 30 et 45°C. Cette observation, i.e. la diminution de la teneur en eau lorsque la température augmente est observé sur un domaine d'activité de l'eau, A_w , compris entre 0,2 et 0,8.

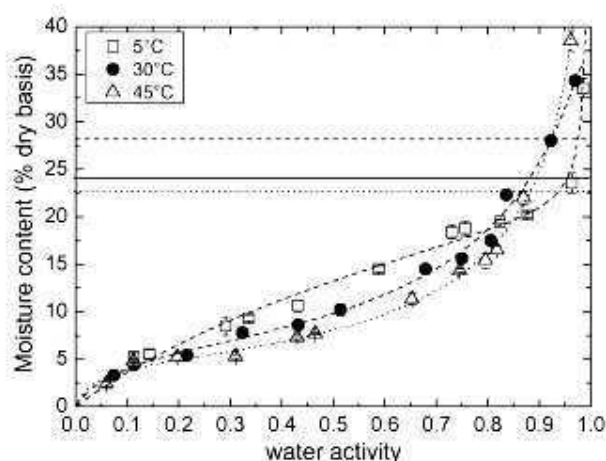


Figure III-16. : Isothermes de sorption d'un amidon amorphe de manioc pour différentes températures de stockage (Perdomo et al. 2009).

Les variations de la teneur en eau en fonction de l'activité de l'eau peuvent être décrites selon des modèles comme ceux de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et de Guggenheim-Andersson-DeBoer (GAB).

3.6.2. Transition vitreuse (T_g) :

L'utilisation des concepts de transition vitreuse, empruntés à la science des matériaux polymères, pour comprendre les propriétés physiques de l'amidon à l'état amorphe date du début des années 80 (Levine and Slade 1986). Cette approche a permis de comprendre l'extrême sensibilité des propriétés physiques de l'amidon à l'état amorphe en fonction de la teneur en eau. L'eau joue le rôle de plastifiant, modifiant de manière très importante la température de transition vitreuse et donc les propriétés mécaniques dans les matériaux à base d'amidon (Zelevnak and Hosney 1987; Slade and Levine 1995; Bizot et al. 1997). Il a été montré qu'une variation de 1 % de la teneur en eau provoque une modification de la T_g d'environ 10°C, dans un domaine de teneur en eau compris entre 8 et 18 %. Ferry (1980) a montré que la T_g des mélanges polymère/plastifiant diminue en raison de la baisse de la masse molaire moyenne du mélange. Trommsdorff and Tomka (1995b) ont pour leur part montré que l'ajout de plastifiant augmente la distance intermoléculaire, ou volume libre des chaînes d'amidon, ce qui induit une diminution la viscosité locale provoquant alors une augmentation de la mobilité moléculaire. La variation de la T_g en présence d'un plastifiant

peut être calculée à partir des modèles de Gordon et Taylor (Gordon and Taylor 1952), Relation III-2., ainsi que Couchman et Karasz (Couchman and Karasz 1978), Relation III-3..

$$Tg(w_1 + kw_2) = w_1 Tg_1 + kw_2 Tg_2 \quad \text{Relation III-2.}$$

Avec :

k : facteur empirique relatif aux liaisons hydrogène plastifiant-polymère, il peut être déduit des thermogrammes DSC à différentes teneurs en eau. w_1 et w_2 : fractions massiques du solide (1) et de l'eau (2).

$$Tg = \frac{w_1 \Delta Cp_1 Tg_1 + w_2 \Delta Cp_2 Tg_2}{w_1 \Delta Cp_1 + w_2 \Delta Cp_2} \quad \text{Relation III-3.}$$

Avec :

ΔCp : variation de capacité calorifique lors de la transition vitreuse du solide (1) et de l'eau (2). w_1 et w_2 : fractions massiques du solide (1) et de l'eau (2).

Ces relations permettent de déterminer la Tg ainsi que la différence de capacité calorifique, ΔCp , de l'amidon anhydre par extrapolation, à hydratation nulle, des courbes d'évolution de la Tg des polysaccharides avec la teneur en eau. Cela a permis de déterminer la Tg de films d'amidon anhydre de pomme de terre et d'amylose de pois à 316°C et 332°C, respectivement, Figure III-17 (Bizot et al. 1997). A teneur en eau donnée l'amylopectine a une Tg plus faible, d'environ 20°C, par rapport à l'amylose. Ceci a été attribué à la structure très branchée de l'amylopectine qui apporterait du volume libre. L'effet des branchements est connu comme dépresseur de Tg et est souvent décrit en termes de plastification interne (Slade and Levine 1991).

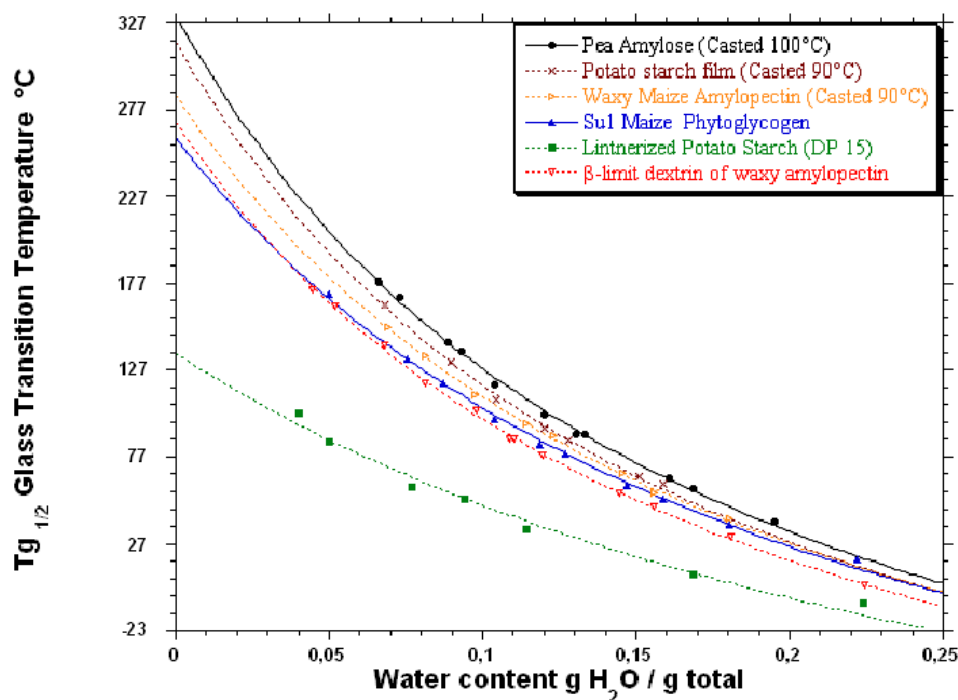


Figure III-17. : Variation de la Tg pour différents amidons en fonction de la teneur en eau (Bizot et al. 1997).

La connaissance conjointe des isothermes de sorption et de l'évolution de la transition vitreuse avec l'hydratation permet de déterminer l'influence des conditions de stockage sur la Tg de l'amidon, comme présenté sur la Figure III-18..

Les deux courbes présentent une partie linéaire pour une humidité relative comprise entre 25 et 75 % à température ambiante.

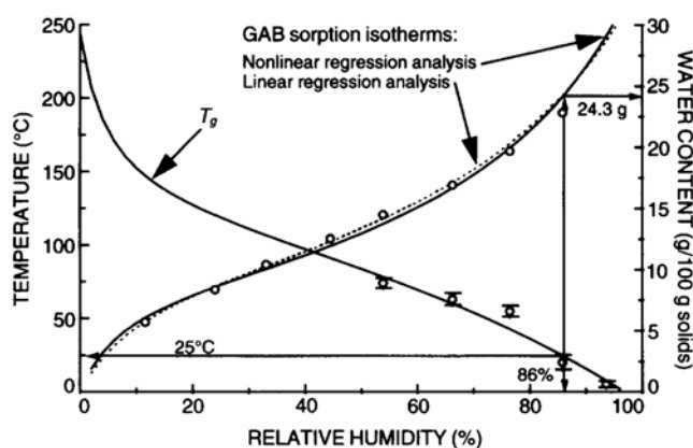


Figure III-18. : Diagramme (humidité relative-température-teneur en eau) d'un amidon de pomme de terre montrant la diminution de la Tg avec l'augmentation de l'humidité relative.

L'isotherme de sorption montre la variation de la teneur en eau en fonction de l'humidité relative à 25°C extrapolée à l'aide du modèle de GAB (Jouppila and Roos 1997).

La teneur en eau étant difficile à stabiliser (fortement dépendante de l'humidité relative au cours du stockage), d'autres plastifiants sont couramment utilisés pour modifier la transition vitreuse de films d'amidon. Les plastifiants les plus utilisés sont des molécules portant plusieurs fonctions alcool, comme l'amidon, à savoir le glycérol ou le sorbitol (Gaudin et al. 1999; Mathew and Dufresne 2002). Le glycérol, qui est le plastifiant le plus utilisé et le plus étudié (Lourdin et al. 1997a,b; Stading et al. 2001), permet un abaissement de la T_g de plusieurs dizaines de degrés, à teneur en eau équivalente, comme le montre la Figure III-19..

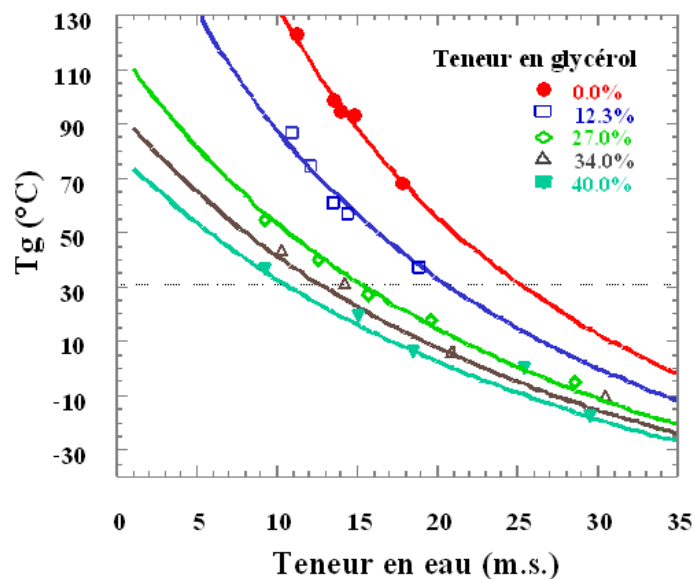


Figure III-19. : Evolution de la T_g en fonction de la teneur en eau pour différents taux de glycérol (Lourdin et al. 1997b).

3.6.3. Mobilité moléculaire et amidon thermoplastique :

Quelques études ont portées sur l'identification des groupements responsables de la mobilité moléculaire par résonance magnétique nucléaire, RMN, (Guilbot et al 1960; Mikhailov et al 1969; Bradley and Carr 1976). Elles concernent essentiellement les mobilités sous vitreuses (β , γ). Les mouvements des groupements latéraux OH et CH₂OH sont souvent invoqués pour expliquer ces transitions. De nombreux travaux utilisent la spectroscopie diélectrique, et mécanique, pour mettre évidence la manifestation de ces mobilités sur les propriétés des matériaux à une échelle macroscopique. Il est décrit que la relaxation γ n'est pas toujours visible. La relaxation β est très sensible à la teneur en eau, son énergie d'activation est d'environ 60 à 80 kJ/mol. L'effet du plastifiant sur les relaxations sous vitreuses est

relativement complexe. Lourdin et al. (1998) ont observé par spectroscopie diélectrique que de faibles quantités de glycérol avait pour effet d'augmenter la température de relaxation β de l'amylose (Figure III-20.). Pour des quantités élevées de glycérol, à partir d'environ 20%, la température de relaxation β diminue. Cela est interprété comme une démixtion du plastifiant.

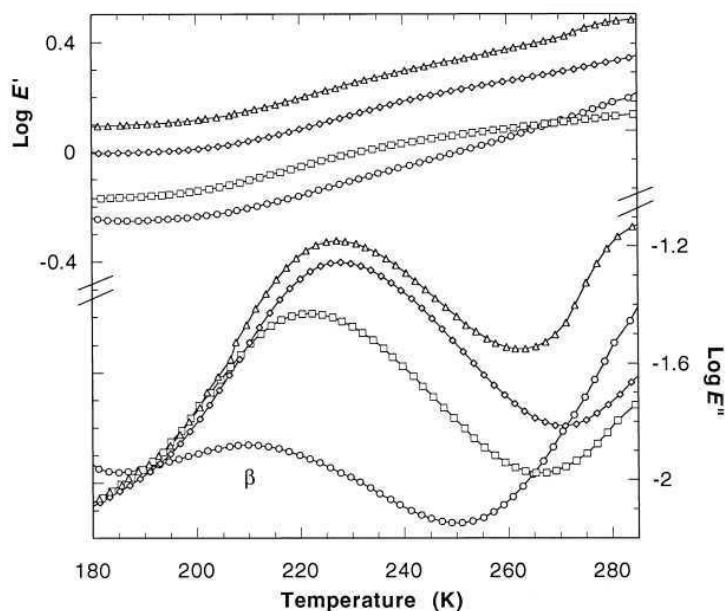


Figure III-20. : Partie réelle (E') et imaginaire (E'') de la permittivité diélectrique en fonction de la température pour des films d'amylose contenant différents pourcentages de glycérol ($\circ$:0%, $\square$:11,6%, $\diamond$:14,2%, Δ :19,1%), teneur en eau 14%, fréquence 10kHz (Lourdin et al.1998).

Pour ce qui concerne la relaxation principale α , observable par analyse thermo-mécanique dynamique (DMTA) (Figure III-21.), le comportement de plastification par l'eau, ou un plastifiant externe, est tout à fait classique. Il se traduit par une diminution de la température de relaxation mécanique.

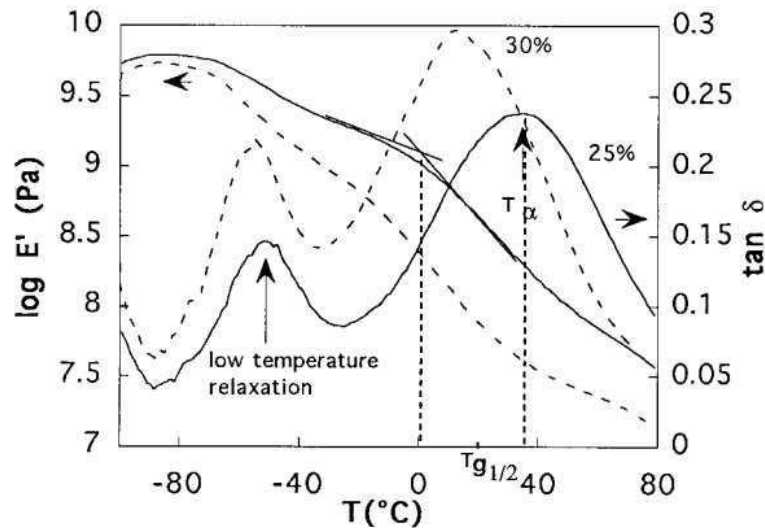


Figure III-21. : Evolution du module de conservation (E') et du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température pour un amidon de pomme de terre contenant 25 (—) et 30% (---) de glycérol. Teneur en eau 15%, fréquence 1Hz (Lourdin et al. 1997a).

3.6.3.1 Phénomène de rétrogradation de l'amidon :

La stabilité des matériaux dépend des conditions de stockage, c.-à-d. de l'activité de l'eau et de la température de stockage. En effet, toute condition pouvant augmenter les mobilités moléculaires au sein du matériau peut induire une cristallisation lors du stockage, appelé rétrogradation dans le cas de l'amidon. Ainsi, des teneurs en eau élevée associées à la présence d'un plastifiant et un stockage à une température supérieure à T_g conduit à une rétrogradation de l'amidon, modifiant les propriétés mécaniques au cours du stockage (Mali et al. 2002). L'augmentation de la température couplée à une faible teneur en eau conduit à une rétrogradation accompagnée d'une transition de phase cristalline pour les amidons de type B avec un passage de structure B vers A. Dans le cas de formulations complexes, des phénomènes de recristallisation, mais aussi de séparation de phases et de migration des plastifiants, peuvent avoir lieu selon les conditions de stockages (Kuutti et al. 1998; Garcia et al. 2000; Krogars et al. 2003).

3.6.3.2. Vieillissement physique de l'amidon :

L'amidon à l'état amorphe, comme la majorité des polymères, présente un vieillissement physique aux températures inférieures à T_g . Des relaxations structurales se produisent en

fonction du temps et de la température favorisant un retour à l'équilibre thermodynamique (Shogren 1992; Borde et al. 2002) (Figure III-22.).

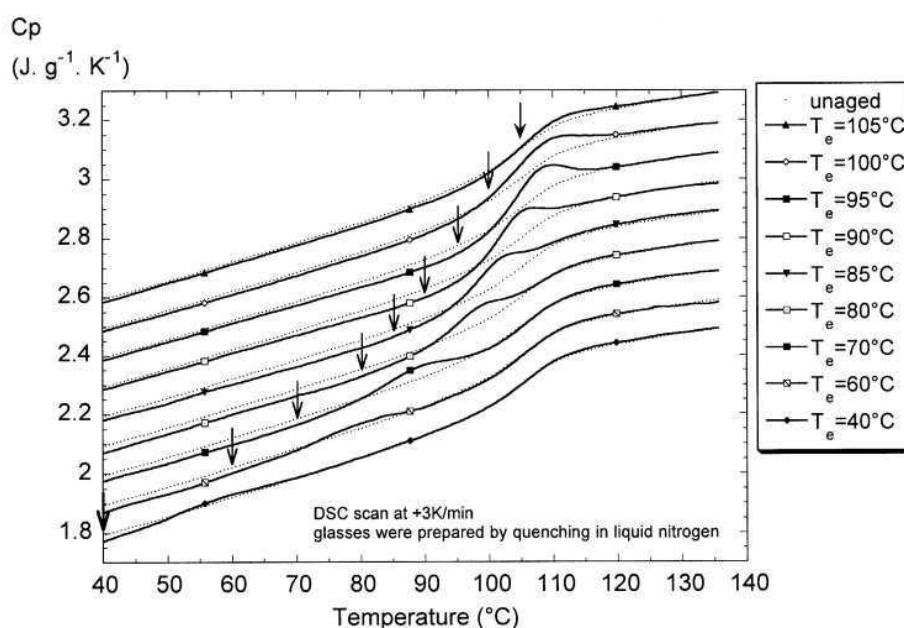


Figure III-22. : Courbes de relaxation d'enthalpie de films d'amylopectine (10.9% eau) pour une durée de vieillissement de 4h à différentes températures de vieillissement (indiquées par des flèches). En pointillé le thermogramme obtenu lors de la seconde cinétique de chauffage (Borde et al 2002).

On peut observer Figure III-22., que la position du pic de vieillissement physique, dans le cas d'un film d'amylopectine, évolue avec la température de stockage. La position du pic est observé environ 15°C au dessus de la température de stockage. Lorsque la température de vieillissement se confond avec la Tg alors ce pic, associé à la relaxation d'enthalpie, n'est plus observé. Sur des mélanges amidon-sorbitol, le vieillissement physique conduit à une augmentation du module (durcissement) et une fragilisation des matériaux (diminution de l'élongation) causée par une perte de volume libre (Lourdin et al. 2002).

3.6.4. Propriétés mécaniques des matériaux :

L'origine botanique de l'amidon, et plus précisément la proportion en amylose et en amylopectine, influence les propriétés mécaniques à la rupture (Figure III-23.). L'augmentation quasi linéaire de ces propriétés, c.-à-d. élongation à rupture et contrainte à rupture, avec la teneur en amylose est attribuée à la capacité d'enchevêtrement des macromolécules linéaires (Lourdin et al. 1995; VanSoest and Essers 1997).

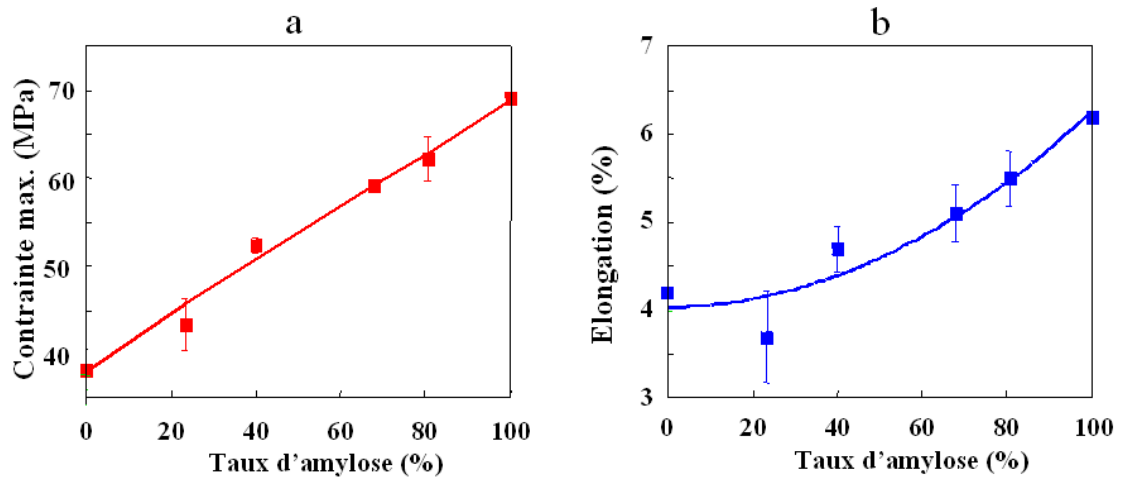


Figure III-23. : Evolution de la contrainte à rupture (a) et de l'élongation à rupture (a) en fonction du taux d'amylose, teneur en eau 15% (Lourdin et al. 1995).

Comme présenté paragraphe 2.5.2., l'eau influence les propriétés des films d'amidon. La Figure III-24. représente des essais de traction réalisés sur des amidons contenant différentes teneurs en eau (de 5 à 14,1%) avec une teneur en glycérol fixée à 30%. On peut observer que la plastification de l'amidon par l'eau provoque une diminution de la contrainte à la rupture de 300 à 25 Newton (N) et une augmentation de l'allongement à la rupture de 20 à 105% pour une teneur en eau de 7,1 et 14,1%, respectivement (VanSoest et al. 1996).

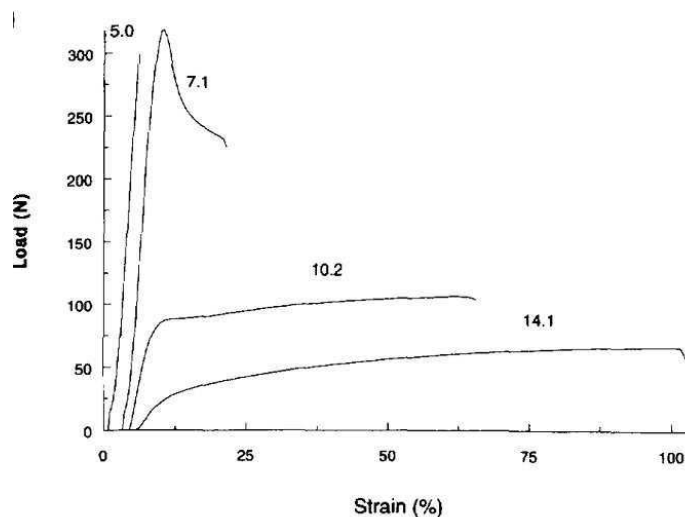


Figure III-24. : Courbe contrainte déformation en fonction de la teneur en eau pour un amidon de pomme de terre présentant un taux de glycérol de 30% (VanSoest et al. 1996).

L'influence du taux en glycérol sur les propriétés de films d'amidon thermoplastique a également été étudiée. Les résultats obtenus par Lourdin et al. (1997a) montrent un minimum de déformation à la rupture obtenu pour un taux de glycérol de 12% (Figure III-25.). Ils

expliquent cette observation par un phénomène d'antiplastification qui trouve son origine dans de fortes interactions entre le polymère et le plastifiant conduisant à la formation d'un réseau hydrogène "renforçant" le matériau. Lorsque le taux de glycérol augmente, un comportement typique d'une plastification externe est observé avec une augmentation de la déformation à rupture et une diminution de la contrainte à la rupture.

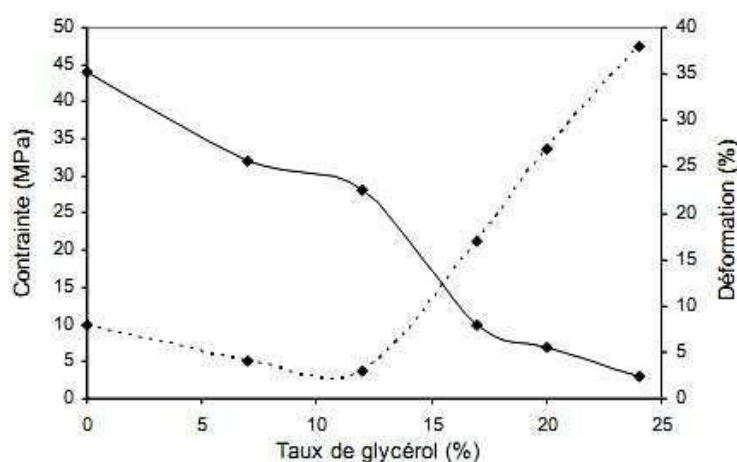


Figure III-25. : Evolution de la contrainte à rupture ainsi que l'élongation à rupture pour un amidon de pomme de terre à différents taux de glycérol (Lourdin et al. 1997a).

3.6.5. Orientation macromoléculaire dans les films d'amidon :

Bien que certains auteurs (Wolff et al 1951) aient cherché à développer des films d'amylose orienté, la caractérisation de l'orientation et son effet sur les propriétés mécaniques de films d'amidon n'a été étudiées que récemment (Yu and Christie 2005; Shogren 2007). Shogren (2007) a étudié l'effet de l'orientation moléculaire de l'amylose sur les propriétés mécaniques. Cette étude a été réalisée sur de l'amylose, issue de pomme de terre, préalablement acétylée pour atteindre des taux d'étirement élevés ($\lambda=4$ à 6) puis dé-acétylée pour retrouver sa structure initiale. Pour les films à l'état amorphe vitreux, il est observé un accroissement de la contrainte à la rupture (d'un facteur 2) ainsi que l'élongation à la rupture (d'un facteur 3) pour les films étirés ($\lambda=6$), cependant le module d'Young est constant à 2,5 GPa (Figure III-26.).

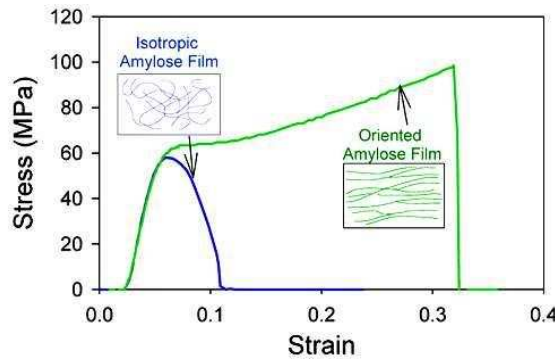


Figure III-26. : Courbe contrainte-déformation pour un film d'amylose isotrope (bleu) et orienté (vert) (Shogren 2007).

Shogren (2007) a également étudié l'effet de l'orientation des chaînes d'amylose à l'état caoutchoutique sur les propriétés mécaniques. Dans ce cas, les films sont semi-cristallins (type B) et un accroissement remarquable de la contrainte à la rupture pour le film orienté est observé. La contrainte à rupture augmente d'un facteur 7 (de 0,4 MPa à 7MPa) lorsque l'amylose est étirée ($\lambda=6$). L'auteur a conclu qu'à l'état isotrope l'eau interagissait avec les groupements hydroxyles et induisait un gonflement du réseau ainsi qu'une rupture précoce des liaisons hydrogène intermoléculaires. Cette interaction semble être plus limitée lorsque les chaînes sont orientées.

Yu and Christie (2005) se sont intéressés à l'effet de la vitesse d'étirement d'un film d'amidon en sortie d'extrusion sur ses propriétés mécaniques. Ils ont fait l'hypothèse que plus la vitesse d'étirement est élevée plus l'orientation moléculaire est importante. Les propriétés mécaniques sont mesurées par essai de traction sur plusieurs amidons présentant des ratios amylose / amylopectine différents (de 0 à 80% d'amylose) (Table III-1.). La direction d'orientation est parallèle à la direction de l'essai de traction.

Amidon	Vitesse d'étirement (cm/min)	Module d'Young (MPa)	Contrainte max. (MPa)	Elongation (%)
Waxy	50	1251±72	10,6±0,87	10,3±1,14
	90	2111±58	14,3±0,53	8,1±0,71
	120	2332±132	17,2±0,88	4,6±0,62
	150	2404±146	19,8±1,31	3,9±0,31
Corn	50	1305±52	11,1±0,54	12,8±0,98
	90	2245±88	19,2±0,97	8,6±0,34
	120	2245±89	19,2±1,71	5,2±0,29
	150	2249±178	19,3±2,81	3,9±0,52
G50	50	1814±92	10,9±1,29	12,6±0,49
	90	2322±172	11,8±1,35	11,6±1,25
	120	2558±541	18,1±1,22	7,5±2,13
G80	50	1881±139	14,5±2,30	15,2±1,73
	90	2550±392	17,1±3,47	11,8±2,20

Table III-1. :Evolution du module d'Young, de la contrainte à rupture et de l'élongation à rupture en fonction de la teneur en amylose (Waxy : 0%, Corn : 26%, G50 : 50%, G80 : 80% d'amylose) et de la vitesse d'étirement (Yu and Christie 2005).

Ils ont observé un accroissement du module d'Young de 1,2 à 2,4 GPa et de la contrainte à la rupture de 10 à 20 MPa, ainsi qu'une diminution de l'élongation à rupture de 10 à 4%, pour l'amidon Waxy lorsque la vitesse d'étirement augmente de 50 à 150 cm.min⁻¹ (Table III-1.). Ce résultat, augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture ainsi qu'une diminution de l'élongation à rupture, est observé quel que soit le taux d'amylose (0 à 80%). A la différence de Shogren (2007), ils observent un accroissement du module d'Young avec le degré d'étirement. Dans le cas de Shogren (2007), la réalisation d'essai mécanique sur des films caster de faibles épaisseurs, et tailles, peut induire des artefacts sur la mise en tension et l'analyse du domaine élastique de la déformation.

3.6.6. Matériau stimuable à base d'amidon :

Très peu de travaux portent sur la capacité de l'amidon à répondre à un stimulus ainsi que sur son utilisation pour la fabrication de matériaux à usage programmé (Willett 2008; Chaunier and Lourdin 2009; Fundueanu et al. 2010; Sa-Lima et al. 2010).

Fundueanu et al. (2010) ont décrit le développement de microsphères thermosensitives basées sur un copolymère complexe de poly(N-isopropylacrylamide-co- N,N-diméthylacrylamide) greffé à des microsphères d'amidon. L'objectif étant le relargage contrôlé de principe actif. Lors d'une diminution de la température corporelle, exemple d'une opération chirurgicale, ces microsphères libèrent le principe actif pour maintenir l'activité des organes vitaux.

Sa-Lima et al. (2010) ont étudié la fabrication d'un hydrogel thermosensitif formé de chitosane et d'amidon dans l'objectif de la réparation des lésions du cartilage. Le mélange

chitosane-amidon permet de pallier aux faibles propriétés mécaniques souvent constatées pour ces systèmes.

Dans ces deux études, la proportion d'amidon est très faible ce qui laisse à penser que la réponse au stimulus n'est pas due à l'amidon.

Willet (2008) a réalisé un matériau dont un changement de forme intervient en réponse à l'humidité à partir d'un copolymère constitué d'amidon et de PMA obtenu par greffage chimique. Il a étudié le retrait de film préalablement étiré en faisant évoluer l'humidité de stockage et a observé que le retrait pour une humidité de stockage supérieure à 75% est indépendant de la composition amidon/urée, où l'urée joue le rôle de plastifiant. En deçà de 75% d'humidité relative le ratio amidon/urée devient primordial pour observer l'effet de recouvrance de forme. La Figure III-27. met en évidence l'évolution du retrait en fonction du taux de plastifiant pour une humidité relative fixée à 70%. Les propriétés de retrait atteignent alors 70%.

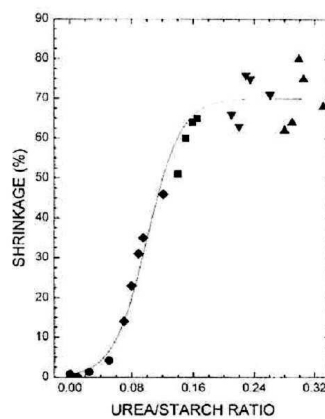


Figure III-27. : Evolution du retrait d'un copolymère amidon-PMA en fonction de la teneur en urée (Willet 2008).

Ce même auteur s'est intéressé aux mécanismes moléculaires à l'origine de ce retrait. L'utilisation de la spectroscopie infrarouge polarisée a mis en évidence une orientation des chaînes, impliquée dans l'effet de retrait. Les bandes impactées par cette orientation sont à 1020 et 995cm^{-1} . Cependant, l'auteur ne propose aucune analyse de l'orientation en terme de conformation moléculaire. Enfin, il suggère que l'effet de recouvrance observé sur le copolymère amidon-PMA est uniquement dû à l'amidon.

Plus récemment, Chaunier and Lourdin (2009) ont montré qu'un amidon thermoplastique pouvait répondre à l'humidité, en tant que stimulus. Ils ont mis en évidence par lumière polarisée un phénomène de biréfringence, relié à la recouvrance de forme. Ils ont relié cette propriété de recouvrance à l'effet mémoire de forme rencontré plus traditionnellement dans les polymères synthétiques.

RESULTATS

Résultats

Les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail de doctorat sont présentés sous forme de 3 publications portant respectivement :

- Sur la caractérisation de l'effet mémoire de forme, par la mesure de la fixité et de la recouvrance de forme dans le cas de l'amidon de pomme de terre, avec une recouvrance stimulée par l'humidité. Ces mesures sont complétées par l'observation des contraintes résiduelles en lumière polarisée et de la cristallinité par spectroscopie aux rayons-X (WAXS). Deux compositions sont étudiées, l'amidon de pomme de terre seul et plastifié avec 10% de glycérol. La plastification permet de diminuer la température de transition vitreuse de 75°C à 50°C.
- Sur la mise en évidence d'une orientation macromoléculaire dans les amidons à mémoire de forme par spectroscopie aux rayons-X et microspectroscopie InfraRouge polarisé. L'objectif de cette étude était de démontrer que les mécanismes moléculaires décrits pour l'effet de mémoire de forme dans les polymères synthétiques s'appliquaient bien à l'amidon.
- Sur l'influence de la température de déformation sur l'orientation macromoléculaire ainsi que la recouvrance de contrainte. Nous avons également étudié par DSC et par DMTA l'influence de cette température de déformation sur la mobilité moléculaire.

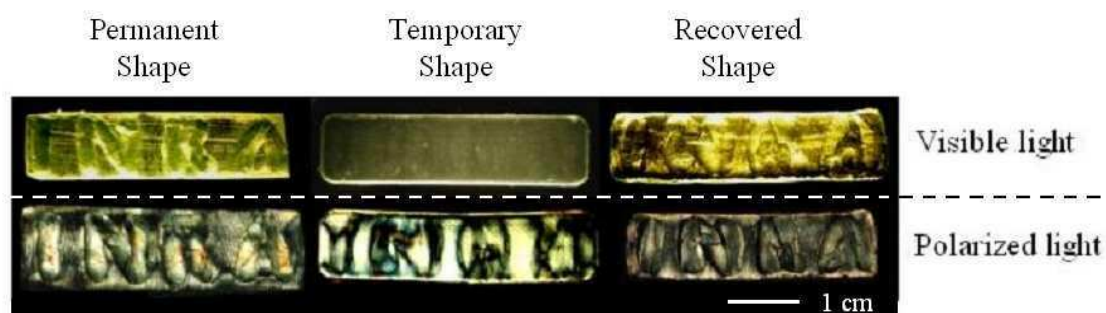
Un certain nombre d'autres résultats ne figurant pas dans les publications sont ajoutés à la suite des articles, dans une partie appelée résultats complémentaires. Ces résultats confortent les hypothèses faites dans les publications. Egalement, ils permettent de mettre en évidence d'autres phénomènes qui n'ont pas été abordés dans les articles.

Chapitre 4 : Caractérisation des propriétés de mémoire de forme pour différents amidons.

Article :

Novel Shape-Memory Materials Based on Potato Starch.

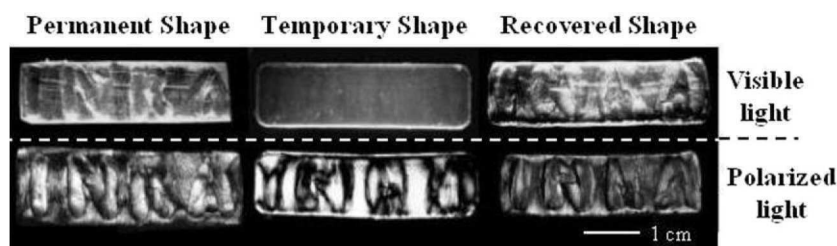
Publié dans “Macromolecular Materials and Engineering” 2010.



Novel Shape-Memory Materials Based on Potato Starch

Cyril Véchambre, Laurent Chaunier, Denis Lourdin*

Shape-memory properties such as shape fixity and recovery ratio of amorphous starch-based materials extruded under normal conditions were evaluated for the case of single and cyclic recovery processing. This study focused on the effect of moisture as a stimulus for the activation of recovery. A high recovery ratio ($R_r > 90\%$) was obtained at high relative humidity, at deformation ratios up to 200%. In the case of plasticized starch with a glycerol content of 10%, the recovery ratio was close to 50% because crystallization limited the shape recovery. Results were compared to those obtained with synthetic or bio-based shape-memory polymers such as semi-crystalline PU or PLAGC. Efficient shape memory properties for a non-modified biopolymer are highlighted in this study.



Introduction

Shape-memory polymers (SMP) are emerging as a new class of smart materials. They possess the ability to recover a “programmed” permanent shape from a temporary one when submitted to an external stimulus.^[1,2] Even if they are generally derived from petroleum, for example, polyurethane (PU) and biodegradable multiblock oligo-(ϵ -caprolactone)diol/oligo(*p*-dioxanone)diol copolymers, many recent studies have focused on biopolymer-based materials such as polylactide-*block*-poly(glycolide-co-caprolactone) (PLAGC) for the production of thermal responsive materials.^[1–11]

The mechanism of shape fixity can be separated into four groups.^[2]

(i.) Chemically cross-linked glassy thermosets.

- (ii.) Chemically cross-linked semi-crystalline rubbers.
- (iii.) Physically cross-linked thermoplastics.
- (iv.) Physically cross-linked block copolymers.

In this paper, we only focused on the third group, physically cross-linked thermoplastics. In this group, crystalline or rigid amorphous domains may serve as physical cross-links. Another continuous phase exists that softens to a rubbery state and fixes a secondary shape.

The description of the shape-memory cycle for the third group can be introduced as the initial shape (A) resulting from a thermomechanical process such as extrusion, where the polymer is molten, allowing the first shaping at high temperatures. When cooled to ambient temperature, the material becomes rigid and the permanent shape is fixed. The second “temporary” shape (B) can then be molded at a temperature above the glass transition temperature, T_g , and fixed by cooling under T_g . When submitted to an adequate stimulus such as re-heating above T_g , the first shape (A) is recovered.^[1,2]

D. Lourdin, C. Véchambre, L. Chaunier
INRA, UR1268, Unité Biopolymères Interactions et Assemblages,
44300 Nantes France
Fax: +33 2 4067 5043; E-mail: lourdin@nantes.inra.fr

To assess the shape memory effect, different relations are employed in the literature. Because they are independent, shape fixity and recovery ratio were chosen, as proposed by Hu and defined as:^[5]

The shape fixity (R_f), which is the amplitude ratio of the fixed strain to the total strain, as presented by the following Equation:

$$R_f(\%) = \frac{(L_f - L_i)}{(L_d - L_i)} \times 100 \quad (1)$$

The recovery ratio (R_r), which is the ratio of the recovered strain to the total strain, as given by the following Equation:

$$R_r(\%) = \frac{(L_d - L_r)}{(L_d - L_i)} \times 100 \quad (2)$$

where L_i is the initial length, L_d the deformed length, L_f the fixed deformed length, and L_r is the recovered length, see (Scheme 1).

The deformation ratio (D_r) was calculated from the following Equation:

$$D_r(\%) = \frac{(L_d - L_i)}{L_i} \times 100 \quad (3)$$

The shape-memory ability of non-modified potato starch has recently been shown.^[12] Potato starch has been chosen for this study because it does not contain residual components such as proteins or lipids. It is a polyanhydroglucose consisting of two homologous polymers, the linear amylose and the branched amylopectin, whose molecular weights (M_w) range from 10^4 to 10^6 and from 10^7 to $10^9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively.^[13] It contains an average amylose content of $23 \pm 3\%$.^[14,15] Its native structure is granular (about $100 \mu\text{m}$ in diameter) and semi-crystalline. The amorphous state can be obtained by a thermomechanical process such as extrusion cooking.

The exposure of hydrophilic starch materials to a high relative humidity induces a decrease in their glass transition temperature. This leads to the relaxation of residual stresses. Thus, a shape shrinkage of grafted starch-based blown films can be activated by water uptake,^[16] where starch was not used as native, but after chemical

grafting to obtain enough tenacity to process sample. Results obtained on polyurethane have also been reported, presenting shape memory triggered by water sorption when immersed in water at room temperature.^[17]

The aim of this study is to measure the efficiency of the shape memory of extruded non-modified starch when activated by humidity stimulus that can be modulated by the use of glycerol acting as a T_g depressor. Molecular mechanisms at the basis of shape recovery will be discussed in light of visible light birefringence and X-ray diffraction experiments.

Experimental Part

Materials

Potato starch was purchased from Roquette (Lestrem, France). The initial moisture content (MC) was 15% of the total wet weight. Glycerol (Merck, purity $>98\%$) was used as a starch plasticizer.

Sample Preparation

Prior to extrusion, starch was mixed with water (and glycerol for starch-glycerol blends) in a laboratory kneading machine. Water was added to adjust the MC to 26% wet basis (wb) for all samples. It was expressed from the weight of the wet sample by the following Equation:

$$\text{MC}(\%, \text{wb}) = \frac{[(\text{weight of wet sample}) - (\text{weight of dry sample})]}{(\text{weight of wet sample})} \times 100 \quad (4)$$

For the starch-glycerol blends, the ratio of glycerol was adjusted to 10% wb.

Extrusion

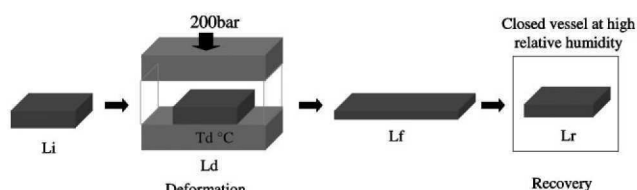
Samples were extruded as ribbons (flat die: $25 \times 3 \text{ mm}^2$) and as cylinders (cylindrical die: $\varnothing 1 \text{ mm}$) using a Scamia single-screw device (Rheoscam Type 20.11d, Crosne, France). The extrusion parameters are reported in Table 1.

Table 1. Extrusion parameters.

Sample	T_0^a	Torque	Die pressure	SME ^{b)}
	°C	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	bar	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
starch, ribbons	127	20	110	338
starch/glycerol, ribbons	116	16	93	238
starch, cylinders	116	21	170	422
starch/glycerol, cylinders	115	16	130	312

^{a)}Temperature of the extrudate at the outlet of the extruder die;

^{b)}Specific mechanical energy.



Scheme 1. Shape memory for starchy materials and recovery process in the case of high humidity storage.

After flowing through the extruder die and stabilizing in closed vessel containing a saturated sodium bromide solution (NaBr, relative humidity (RH) = 59% at 20 °C) for 15 days in order to reach an equilibrium water content, the cylindrical samples had a diameter of approximately 2 mm and the flat ribbons a thickness of approximately 6 mm.

Water Content Adjustment and Measurement

In order to obtain an equilibrium water content, samples were placed in a closed vessel containing different saturated salt solutions chosen for their specific relative humidity (NaBr, RH = 59% at 20 °C; K₂SO₄, RH = 97% at 20 °C). The equilibrium of the moisture content of the considered samples is obtained via a vapor phase of the saturated salts.^[18]

The thermogravimetric analysis on TGA2050 (TA Instruments, DE, USA) was used to measure the water content of the samples. It was evaluated for approximately 10 mg of bulk sample maintained at 130 °C for 90 min.

Thermomolding

Extruded samples with an initial flat-ribbon shape were cut to obtain a fixed width (w) of 10 mm. Their length (L_i) was variable in order to obtain different deformation ratios during thermomolding in a rectangular mold ($w \times L_d = 10 \times 36 \text{ mm}^2$) (Scheme 1).

To obtain thermomolded samples, each specimen was placed in the middle of the mold. The deformation temperature (T_d) was fixed and the heating rate was approximately $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. When T_d was reached, a high pressure was applied to the molten sample for 5 min to strain the sample ($P = 200 \text{ bars}$). The sample was then cooled to 15 °C at approximately $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Different temperatures were used for the trials to evaluate the influence of T_d on the subsequent recovery of the initial shape. After the thermomolding process, samples were stored in closed vessel (NaBr, RH = 59% at 20 °C), for 5 days in order to obtain complete equilibrium water content.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

To determine the glass transition temperature, DSC thermograms were recorded on an automated T.A. Q100 instrument (T.A. Instruments, DE, USA). The system was calibrated with Indium, and approximately 10 mg of bulk sample was placed in stainless-steel cells. Two successive scans were run at $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ between 0 and 160 °C, separated by a cooling stage. The glass transition temperature was determined on the second scan at the midpoint of the calorific capacity change on the thermogram.

To check the extent of starch transformation after extrusion, samples were ground into powder using a cryogrinder, and 8 mg of starch was placed in the DSC pan with excess water added (40 μL). The scan was carried out immediately after adding the water to minimize retrogradation over the range from 20 to 160 °C at $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, in order to observe the presence of any residual gelatinization peak.

Mechanical Properties

Mechanical properties were measured with an Instron machine (Instron Corporation, Canton, MA, USA), model 1122, with a 100 N

tensile load cell. Elongation at break (ϵ_R) and tensile stress at break (σ_R), as well as Young's modulus (E) were evaluated on the cylindrical extruded samples at room temperature (20 °C). The distance between the supports was 50 mm and the crosshead speed was $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Each measurement was performed at least five times until the sample break.

X-ray Diffraction

Diffraction diagrams were recorded using Bruker D8 X-ray diffractometers (Madison, WI, USA) equipped with a two-dimensional general area detector diffraction system (GADDS). The X-ray radiation Cu K $_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) was selected with a quartz monochromator. Relative crystallinity was determined using Wakelin's method after bringing all recorded diagrams to the same total scattering level, between 3 and 30° (2θ).^[19]

Microscopy

To observe residual stresses, a modular stereomicroscope Leica MZ 12-5 (Wetzlar, Germany) was used with a polarized-light device.

Measurement of Shape-Memory Behavior

First, the shape fixity has to be evaluated for all the considered samples (see section 2.4). The initial length (L_i) and the weight of each specimen were measured before thermomolding (see Section 2.5). After thermomolding, no significant loss of weight was obtained, because of the watertightness of the mold. The length of the sample was also evaluated at the opening of the mold (L_f), when cooled at the ambient temperature, to evaluate the fixity (R_f) of the material, as defined previously (Equation (1)). After a storage during 5 d at a low humidity level (NaBr, RH = 59% at 20 °C), to check the samples to be fixed (L_f remaining constant for all the considered samples), the recovery was triggered by water sorption during the storage at a high humidity level (K₂SO₄, RH = 97% at 20 °C). It has been checked that no measurable swelling was obtained under these conditions.

To measure the shape recovery, samples were weighed and their length were measured every 12 h for 240 h. The recovery ratio, R_r , was calculated as defined in Equation (2) from the last stable length (L_r) at the end of recovery times (240 h). To observe the repeatability of the experiments, they were all carried out twice.

Results

Extruded Sample Characterization

Characterization of extruded samples was carried out when samples were equilibrated at RH = 59% and 20 °C. In order to check the total transformation of native starch by the extrusion process, samples were analyzed by X-ray diffraction and calorimetric measurements. The X-ray diffractograms showed a diffuse halo, characteristic of amorphous materials. Furthermore, calorimetric measure-

Table 2. Characterization of extruded sample conditioned at RH = 59% and 20 °C.

Sample	T_g	Water content	E	σ_R	ε_R
	°C	% wb	GPa	MPa	%
potato starch	77 ± 3	13.5 ± 0.5	1.03 ± 0.04	27.0 ± 0.1	8.8 ± 1
potato starch/glycerol	50 ± 3	10.5 ± 0.5	0.90 ± 0.03	19.8 ± 0.1	3.2 ± 0.3

ments showed no gelatinization endotherm when heated in an excess of water which means the total transformation of starch.

The glass transition temperature, water content and mechanical properties of extruded samples are reported in Table 2. T_g and water content determined for samples conditioned at RH = 59% and 20 °C are in agreement with values published for similar compositions.^[18,20] A reduction from 77 to 50 °C when glycerol is added to starch (final glycerol content of 10% wb) corresponds to the classical plasticization effect. Concerning mechanical properties tested at room temperature, the addition of glycerol induces a decrease of tensile strength at rupture from 27.0 to 19.8 MPa and a decrease of elongation at rupture from 8.8 to 3.2%. The decrease of the elongation at rupture when glycerol is added has been previously described for similar plasticizer contents.^[21] Sample observation under polarized light did not reveal any birefringence due to residual stresses.^[22]

The moisture content of the amorphous samples increases with the humidity level of the conditioning. In the case of starch, MC varies from 6.7 to 18.8% wb when RH ranges from 23 to 81%, Figure 1. Water content weakly decreases (from about 1 to 2%) when glycerol is added. The evolution of T_g determined by DSC is reported with relative humidity. It decreases relatively linearly from 115 to 45 °C in the case of potato starch and from 91 to 0 °C for plasticized potato starch when RH increases from 23 to 85%. These MC

and T_g values are in agreement with previously published data.^[18,20] Figure 1 shows that a glassy/rubbery state change can be obtained at ambient temperature (20 °C) for RH > 90% for the amorphous potato starch and RH > 70% for starch/glycerol blends. After a storage at a high humidity level (RH = 97%), the moisture content at the equilibrium is 27.8% wb for the amorphous potato starch and 26.5% wb for the starch glycerol blend.

Fixity Capabilities

The shape fixity R_f (Equation 1) quantifies the ability to fix a mechanical deformation given during the thermomolding and resulting in the temporary shape (B). Figure 2 shows the influence of two parameters (deformation temperature (T_d) and deformation ratio (D_r)) on shape fixity. Figure 2(a)

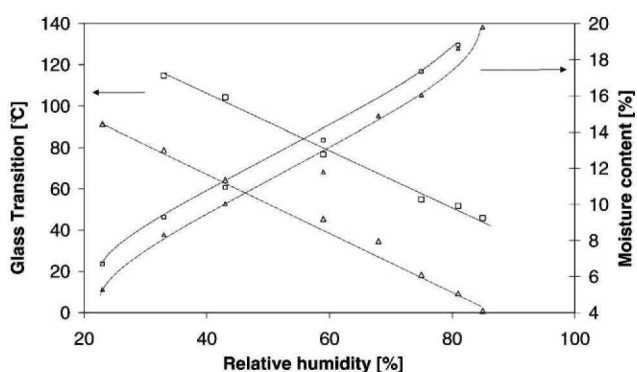


Figure 1. Effect of relative humidity on the glass transition and water content for extruded samples derived from potato starch (□) and from potato starch with 10% glycerol (△).

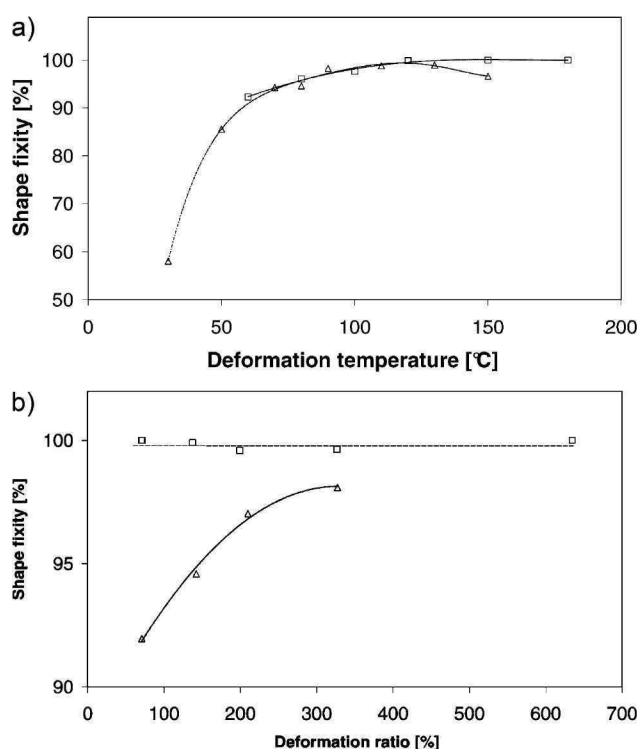


Figure 2. Influence of deformation temperature (a) and deformation ratio (b) on shape fixity for potato starch (□) and for potato starch/glycerol (△) for RH = 59% at 20 °C.

shows the influence of T_d for a fixed deformation of 135% for starch and starch/glycerol, and Figure 2(b) shows the influence of D_r for a fixed temperature of 120 °C for starch and 80 °C for a starch/glycerol blend. The fixity for starch is slightly influenced by T_d , varying from 92 to 100% for a T_d in the range of $T_g - 20$ °C to $T_g + 100$ °C. However, it varies considerably for starch/glycerol blends, from 58 to 98% for T_d in the range of $T_g - 20$ °C to $T_g + 100$ °C. Furthermore, starch presents a fixity close to 100% for all deformation ratios. Starch/glycerol blends have a fixity range from 90 to 98% for a D_r varying from 75 to 330%, respectively.

Recovery Behavior

Effect of Deformation Temperature on Recovery Capabilities

The recovery capability, R_r (Equation (2)), quantifies the ability to recover the stored strain, independently to the fixity. It was examined on samples strained at different deformation temperatures (T_d) of the shape programming step, with a D_r of 135%. The recovery ratio is dependent on T_d , as presented on the Figure 3. It shows a maximum recovery ratio of about 93% at 120 °C and of about 50% at 80 °C for starch and starch/glycerol, respectively. These results confirm the influence of the processing conditions on the recovery capabilities, as previously described for synthetic SMP.^[5]

Effect of Deformation Extent on Recovery Capabilities

The recovery ratio was measured for samples obtained with various deformation ratios. The temperature, T_d , chosen for the deformation was the temperature corresponding to the one leading to the maximum recovery ratio, determined above (120 °C for starch and 80 °C for starch/glycerol blends). The results, presented in Figure 4, show a quasi-

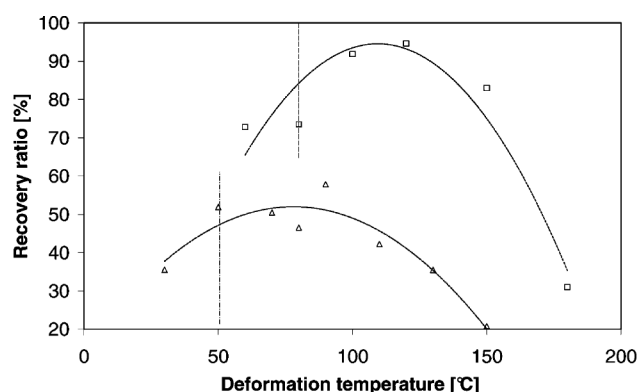


Figure 3. Influence of deformation temperature on the recovery ratio for extruded samples derived from potato starch (□) and from potato starch/glycerol (△) for RH = 97% at 20 °C. Respective glass transition temperatures (T_g), reported in Table 1, are represented by dotted lines.

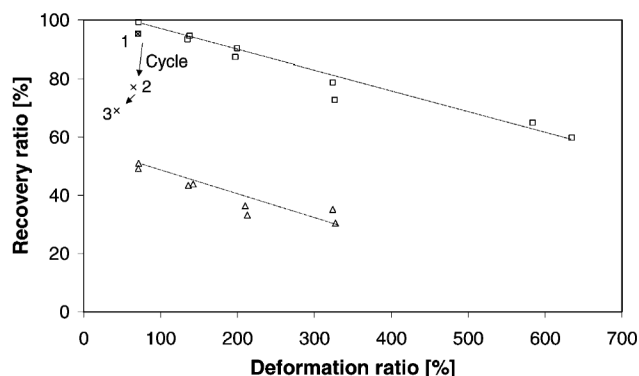


Figure 4. Influence of the deformation ratio on the recovery ratio for extruded samples derived from potato starch (□) and from potato starch/glycerol (△) for RH = 97% at 20 °C after final recovery times of 240 h. (x) represents the values for each shape programming-recovery cycle.

linear decrease of the recovery ratio when the deformation ratio increased up to approximately 650%. For starch without plasticizer, the recovery ratio was greater than 95% for a deformation ratio of 75% and linearly decreased to $R_r = 60\%$ for $D_r = 650\%$. The recovery ratios found for starch were closer than those of more common SMP.^[4,11] For starch/glycerol blends, lower recovery ratios were observed: $R_r = 52\%$ for a deformation ratio of 75% decreasing to $R_r = 30\%$ for $D_r = 330\%$.

For cyclic tests, three cycles were carried out for starch, following the method described in the Section Materials and Sample Preparation. The recovery ratio, with an initial deformation ratio of $D_r = 70\%$, decreased from $R_r = 95\%$ for the first cycle, to $R_r = 70\%$ for the third cycle. During the cycling test, the deformation ratio decreased from 70 to 42% because of the non-complete recovery at the end of the preceding shape programming-recovery step.

Recovery Kinetics

The kinetics of the recovery for a 10 d storage period at a high humidity level (97% RH and 20 °C) are given for a sample derived from potato starch and a starch/glycerol blend (Figure 5). Their deformation ratio was set at $D_r = 135\%$ and their T_d was 120 °C for starch and 80 °C for starch/glycerol blends. For starch, no recovery was observed during the first 24 h. The sample began to recover after 24 h and the recovery ratio increased for 100 h. An equilibrium was reached after 130 h. The recovery ratio is therefore approximately $R_r = 90\%$. For starch/glycerol blends, an increase in the recovery ratio was observed for the first 30 h after an equilibrium was reached, and the recovery was stable at $R_r = 46\%$. For the purpose of clarity (Figure 5), only two samples (one starch and one starch/glycerol blend) are represented. To understand the low recovery ratio of a starch/glycerol sample, a structural analysis was carried out.

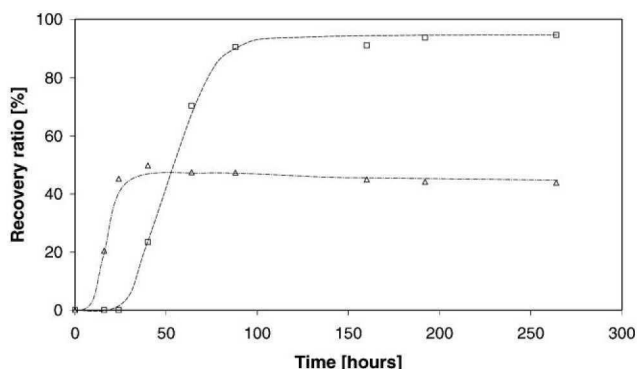


Figure 5. Recovery kinetic of samples derived from potato starch (□) and potato starch/glycerol blend (△) for RH = 97% at 20 °C.

Structural Analysis

Crystallization

The crystallinity during the recovery at a high humidity level (RH = 97%) was assessed by X-ray diffraction (Figure 6). No evolution was observed on starch, which

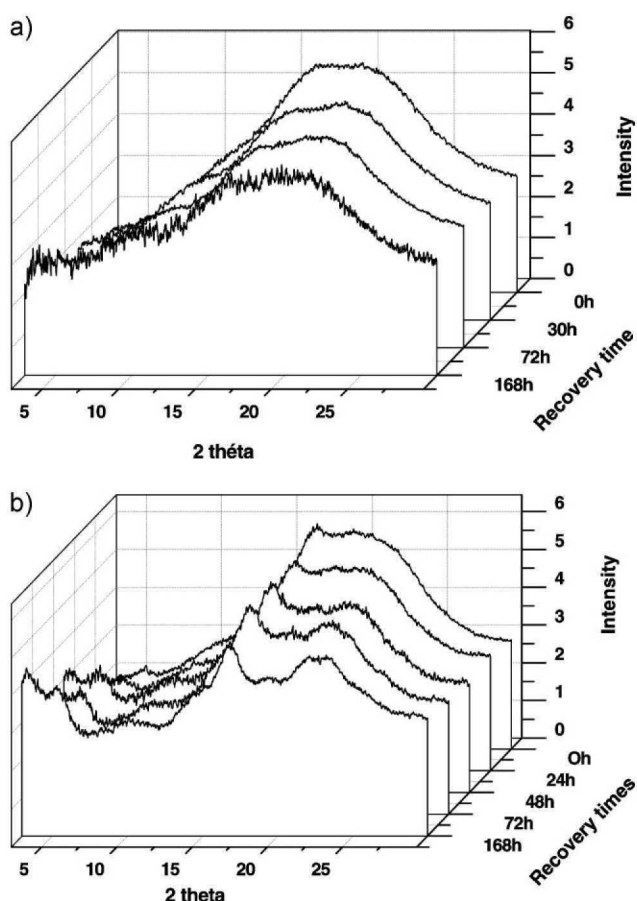


Figure 6. Evolution of crystallization during recovery at a high humidity level (RH = 97%) for starch (a) and for starch/glycerol blend (b).

remains amorphous during the recovery [Figure 6(a)]. For blends containing starch and glycerol, the superimposition of diffractograms shows an increase of the crystallinity, Figure 6(b), revealed by the increase of the peaks 5.45, 17, and 22.5 (2 theta), typical of the re-crystallization in B-type crystallites.^[13] Such re-crystallization of starch is favored by the addition of plasticizer, which increases the molecular mobility, allowing the polymeric chains to associate as crystal. Despite difficulties to determine the amount of crystallinity (Section X-ray diffraction) due to geometry changes in the samples, it can be estimated at around 10% at the end of the recovery. The crystallinity appears between 24 and 48 h, corresponding to the time domain where the recovery is slowed down. No crystallinity occurs in starch without glycerol, which recovers its initial shape until $R_f > 90\%$.

Residual Stresses

The word “INRA” (A shape), was punched onto a thick starch film obtained with the flat die ($L \times w \times t = 35 \times 10 \times 4.5 \text{ mm}^3$) at high temperatures as soon as it came out of the extruder. The sample was then cooled at room temperature (20 °C) and the punch was removed. The mechanical rigidity at the glassy state maintains the printed word as a relief on the sample. The experiment revealed the difference between visible [Figure 7(a,c,e)] and polarized [Figure 7(b,d,f)] light in order to show the effect of residual stresses. Figure 7(a) and (b) show the sample (A shape) under visible and polarized light. The word (“INRA”) was then completely erased by a thermomolding process (compression without elongation), which led to a flat, smooth, and fully transparent sample that can be seen in Figure 7(c) (B shape). When observed under polarized light [Figure 7(d)], the sample reveals the ghost of the A shape. The word “INRA” is perfectly recognizable via a birefringence effect. The birefringence effect corresponds to the decomposition of one ray of light into two rays (ordinary and extraordinary) when it passes through such transparent anisotropic materials. After the recovery process in a high humidity atmosphere (RH = 97% at 20 °C) for 10 d, the sample recovers the word “INRA” [Figure 7(e)] and birefringence disappears [Figure 7(f)].

Discussion

The efficiency of the shape recovery is evaluated on the basis of the fixity and the recovery ratio. The fixity of the amorphous starch materials is high, with R_f above 90%, for all the tested deformation ratios (D_f varying from 70 to 600%) at the optimum deformation temperature, leading to the highest recovery rate ($T_d = 120^\circ\text{C}$ for starch and $T_d = 80^\circ\text{C}$ for starch/glycerol blend). It demonstrates a very good ability to store the deformation during the

programming step and comparable to the fixity of common polymers triggered by temperature, such as semi-crystalline PU with a fixity of 95%.^[4]

A comparative table, Table 3, shows the recovery ratio for other SMP, polylactide-*block*-poly(glycolide-*co*-caprolac-

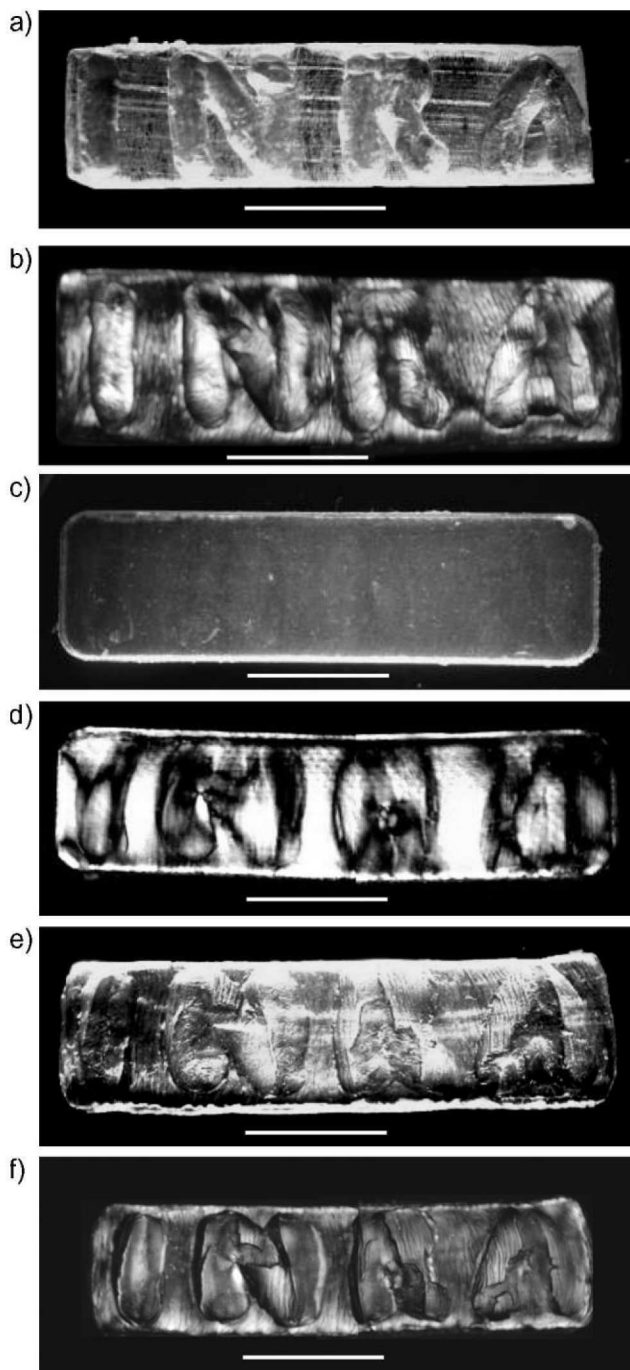


Figure 7. Sample after extrusion with a punched word ("INRA") in visible light (a) and polarized light (b); sample after thermomolding process in visible light (c) and in polarized light (d); sample after recovery at a high humidity level ($RH = 97\%$) in visible light (e) and polarized light (f). The white bar corresponds to a scale of 1 cm.

Table 3. Comparison of recovery ratios for different polymers.

Sample	Fixed deformation	Recovery ratio
	%	%
starch ^{a)}	135	94
starch/glycerol blend ^{a)}	135	43
PLAGC ^{[10] b)}	200	88–99
polyurethane MS4510 ^{[4] b)}	100	90

^{a)}Triggered by humidity (values of Figure 4); ^{b)}Triggered by temperature.

tone) (PLAGC) and PU.^[4,11] Starch has an interesting recovery ratio, $R_r = 94\%$, for a deformation ratio of $D_r = 135\%$. Depending on the composition, PLAGC has values ranging from $R_r = 88$ to 99% for $D_r = 200\%$, and polyurethane has a recovery ratio of $R_r = 90\%$ for $D_r = 100\%$. The recovery is triggered by temperature for PLAGC and PU, and by humidity for starch and starch/glycerol blends in the present work. When plasticizer (glycerol) is added to starch, the recovery ratio decreases to $R_r = 43\%$, for $D_r = 135\%$.

The weak recovery ratio of starch/glycerol blends can be attributed to the crystallization that occurs during water sorption. In fact there is a competition between the shape recovery process, which requires a complete glassy/rubbery change until the center of the bulk, and the development of crystallites which can start at the surface of the sample. The former significantly decreases the mobility of the polymeric chains, the relaxation of residual stresses in the softening phase is therefore obstructed. This hypothesis is demonstrated by a similar experiment carried out on starch/glycerol samples with a geometry with higher surface/volume ratio. In this case, the shape recovery takes place in the entire bulk before the slower crystallization. A higher recovery ratio above 80% is then obtained, close to the one of non plasticized starch in the present work.

Such high recovery ratio and fixity for non plasticized starch indicate a good ability to recover the programmed shape, when triggered by humidity. The shape recovery of starch occurs at the glassy/rubbery transition induced by water sorption. The T_g at 77°C of the initial material (containing 13.5% wb water for $RH = 59\%$ at 20°C) decreases below 20°C when the water content rises to 27.8% wb (for $RH = 97\%$). The triggering humidity ($RH > 90\%$ for amorphous potato starch) can be decreased and adjusted by using a plasticizer. It has been shown that the starchy composition with 10% glycerol has a lower triggering humidity of approximately ($RH > 70\%$). With the same goal in mind, the use of starch with various amylose/amylopectin ratios can be considered. Previous studies have

shown that T_g varies with this ratio, which depends on the botanical origin of the starch.^[18]

The recovery kinetics indicated that approximately 130 h were necessary at high humidity level (RH = 97%) to complete the shape recovery to a 5.4 mm thick parallelepiped, from a starch thermomolded film with a thickness of 1.5 mm ($L_f = 35.8$ mm). This time is dependent on the geometry of the sample (volume), which impacts the speed of water sorption rate.

The structure of physically cross-linked thermoplastic SMP triggered at their T_g is a combination of soft domains that determine the temporary shape and a rigid network that determines the permanent shape.^[1,2] For starch, soft domains are amorphous and able to store residual stresses, as revealed by the birefringence effect under polarized light. The punching experiment presented in this work with the word "INRA" demonstrates that the recovery is related to the residual stresses. The shape recovery, simultaneous to the disappearance of birefringence, is due to the relaxation of residual stresses above T_g . The existence of a rigid network that determines the permanent shape is less clear. In starch (without plasticizer), no crystal structure could be detected with wide angle X-ray scattering. The rigid network could then be due to macromolecular entanglements that have not yet been revealed. A beginning of demonstration is given by Figure 3 which indicates the optimal temperature for the thermomolding of the temporary shape.^[5] This optimum, observed at $T_g + 40$ °C for amorphous starch, could be a balance between a high viscosity (below the optimum) and disentanglement (above the optimum), both leading to the destruction of the rigid network and the lost of permanent shape.

Conclusion

Amorphous natural starch presents very efficient shape-memory capabilities, with a recovery ratio of $R_r > 90\%$ for a fixed deformation of 200%. The same efficiency is obtained at levels similar to those of synthetic SMP such as semi-crystalline PU or biopolymer-based smart materials such as PLAGC.

The initial permanent shape was given by extrusion cooking and stabilized below the glass transition temperature (T_g). This makes it possible to fix amorphous starch in an unstressed state. It was then shown that when giving the second shape by thermomolding above T_g , residual stresses appeared and remained stable when cooling below T_g . The recovery of the initial shape occurred when the residual stresses were relaxed above T_g , making it possible to return to the unstressed equilibrium.

In the present study, shape recovery was triggered by water sorption at 20 °C. In this way, the decrease of the glass transition temperature in the case of plasticized blends can

diminish the shape recovery capacity (R_r about 40% for a fixed deformation of 200%) as a result of crystallization at ambient temperature.

The present study opens the way to the use of non-modified starch, in addition to studies on chemically grafted starch-based materials for creating innovative products such as environmentally friendly smart materials (e.g., active packaging, sensors) or foods that take on different shapes when hydrated or heated.

Acknowledgements: This study was carried out with the support of the *French Environment and Energy Management Agency (ADEME)*, as well as the *INRA/CNRS CPDD programs*. The authors would like to thank *R. Désirest* and *B. Pontoire* (INRA, Nantes) for extrusion experiments and X-ray diffraction analysis, as well as *G. Della Valle* and *A. Buléon* (INRA, Nantes) for helpful discussions.

Received: July 8, 2009; Revised: October 6, 2009; Published online: December 8, 2009; DOI: 10.1002/mame.200900191

Keywords: birefringence; residual stresses; sensors; starch; stimuli-sensitive polymers

- [1] A. Lendlein, S. Kelch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2034.
- [2] C. Liu, H. Qin, P. T. Mather, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1543.
- [3] H. Tobushi, H. Hara, E. Yamada, S. Hayashi, *Smart Mater. Struct.* **1996**, *5*, 483.
- [4] J. L. Hu, F. L. Ji, Y. W. Wong, *Polym. Int.* **2005**, *54*, 600.
- [5] J. Hu, "Shape memory polymers and textiles", 1st edition, Woodhead Publishing, 2007, Ch. 6.
- [6] A. Lendlein, R. Langer, *Science* **2002**, *296*, 1673.
- [7] C. M. Yakacki, R. Shandas, D. Safranski, A. M. Ortega, K. Sassaman, K. Gall, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 2428.
- [8] X. T. Zheng, S. B. Zhou, X. H. Li, H. Weng, *Biomaterials* **2006**, *27*, 4288.
- [9] S. S. Venkatraman, L. P. Tan, J. F. D. Joso, Y. C. F. Boey, X. T. Wang, *Biomaterials* **2006**, *27*, 1573.
- [10] Y. S. Wong, Y. Xiong, S. S. Venkatraman, F. Y. C. Boey, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **2008**, *19*, 175.
- [11] C. C. Min, W. J. Cui, J. Z. Bei, S. G. Wang, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, *16*, 608.
- [12] L. Chaunier, D. Lourdin, *Starch – Stärke* **2009**, *61*, 116.
- [13] J. J. G. vanSoest, K. Benes, D. deWit, J. F. G. Vliegthart, *Polymer* **1996**, *37*, 3543.
- [14] M. Kugimiya, J. W. Donovan, *J. Food Sci.* **1981**, *46*, 765.
- [15] D. Sievert, J. Holm, *Starch – Stärke* **1993**, *45*, 136.
- [16] J. L. Willett, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 764.
- [17] B. Yang, W. M. Huang, C. Li, L. Li, *Polymer* **2006**, *47*, 1348.
- [18] H. Bizot, P. LeBail, B. Leroux, J. Davy, P. Roger, A. Buleon, *Carbohydr. Polym.* **1997**, *32*, 33.
- [19] J. H. Wakelin, H. S. Virgin, E. Crystal, *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, 1654.
- [20] D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, P. Colonna, *Polymer* **1997**, *38*, 5401.
- [21] D. Lourdin, H. Bizot, P. Colonna, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*, 1047.
- [22] R. Wimbergerfriedl, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 369.

4.1. Résultats Complémentaires

Dans cette publication, il a été montré que l'amidon thermoplastique présente des propriétés de mémoire de forme comparables à celles des polymères synthétiques. Dans le cas de l'amidon de pomme de terre, la fixité est supérieure à 90% quel que soit le traitement thermomécanique. La recouvrance de forme, stimulée par l'humidité, est fortement impactée par le traitement thermomécanique. Dans le cas de l'amidon de pomme de terre, l'optimum de recouvrance, $R_r=97\%$, est observé pour une déformation, D_r , de 75% à une température de déformation, T_d , de 120°C ($T_g+45^\circ\text{C}$). Dans le cas de l'amidon plastifié avec 10% de glycérol, la recouvrance de forme est limitée à 50%. Il a été démontré que le développement de la cristallinité au cours de la recouvrance limite son amplitude. Il a également été montré que la déformation et à l'origine de la formation de contraintes résiduelles observable en microscopie optique polarisée car elles induisent un phénomène de biréfringence. Cette biréfringence disparaît après recouvrance de forme ce qui laisse à penser que les contraintes résiduelles ne sont plus présentes dans la forme recouvrée.

En complément de ces résultats, l'effet de la cristallinité initiale, dans les échantillons (après extrusion), ainsi que la proportion amylose / amylopectine sur la fixité et la recouvrance de forme ont été étudiés. L'objectif de ces travaux complémentaires est de connaître les paramètres impactant l'effet mémoire de forme et les mécanismes dans lesquels ils sont impliqués.

4.1.1. Influence de la cristallinité :

Des échantillons semi-cristallins ont été obtenus en stockant un amidon de pomme de terre thermoplastique, après extrusion, dans une enceinte close sous légère dépression contenant une humidité relative de 100%. A cette humidité relative, l'amidon présente une teneur en eau supérieure à 28% et se réorganise. Nous avons suivi l'évolution de la cristallinité par WAXS durant le stockage (Figure IV-1.).

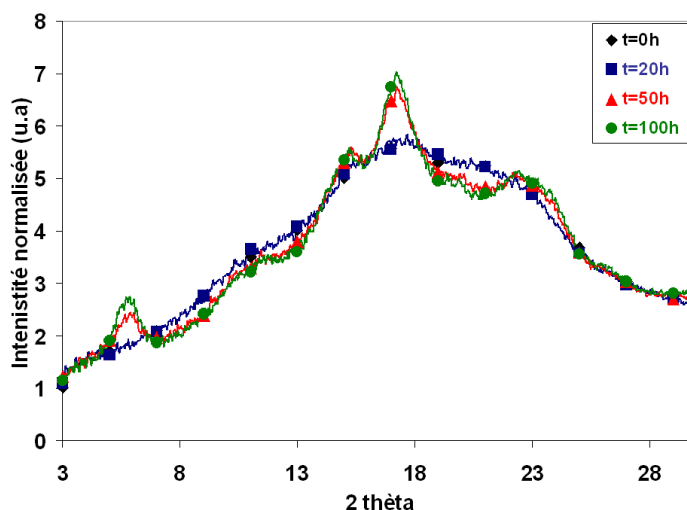


Figure IV-1. Evolution de structure cristalline, obtenu par WAXS, d'un amidon de pomme de terre thermoplastique au cours du stockage dans HR=100% à 25°C.

Il est observé Figure IV-1., l'évolution de la structure cristalline d'un amidon de pomme de terre thermoplastique au cours d'un stockage en haute humidité, HR=100%. Nous pouvons observer un développement des pics situés à 5,6°; 11,3°; 14,9°; 17°; 19,5°; 22° et 23,9° (2θ), cette observation permet de spécifier que la rétrogradation qui a lieu conduit à des cristaux de type B. Comme observé Figure IV-1., il est nécessaire de maintenir les échantillons dans cette humidité relative durant une centaine d'heures pour que l'amidon présente une cristallinité stable. L'amidon possède alors un taux de cristallinité (X_c) d'environ 15%. Après la rétrogradation de l'amidon, les échantillons sont retirés pour être placés dans une enceinte close contenant une humidité relative de 59% à 25°C. Dans ces conditions, la teneur en eau diminue dans les échantillons et la fraction amorphe retourne à l'état vitreux après 48 heures. La température de transition vitreuse ainsi que la teneur en eau ont été mesurées par DSC et TGA. L'amidon semi-cristallin présente une teneur en eau de 13,6% et une transition vitreuse de 75°C. Il semble que les cristaux n'influencent pas la phase amorphe car nous observons la même teneur en eau ainsi que la même transition vitreuse que pour l'amidon amorphe.

La mesure des propriétés de mémoire de forme, décrite par la fixité et la recouvrance de forme ont été mesurées sur cet amidon semi-cristallin. Dans le but de comparer ces valeurs à l'amidon 100% amorphe, l'amidon semi-cristallin a été déformés dans les mêmes conditions que l'amidon amorphe. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'effet du taux de déformation. La recouvrance de forme est mesurée après un stockage de 240 heures dans une enceinte close contenant une humidité relative de 97% à 25°C. La Figure IV-2. montre l'influence du taux de déformation sur la fixité (a) ainsi que sur la recouvrance de forme (b).

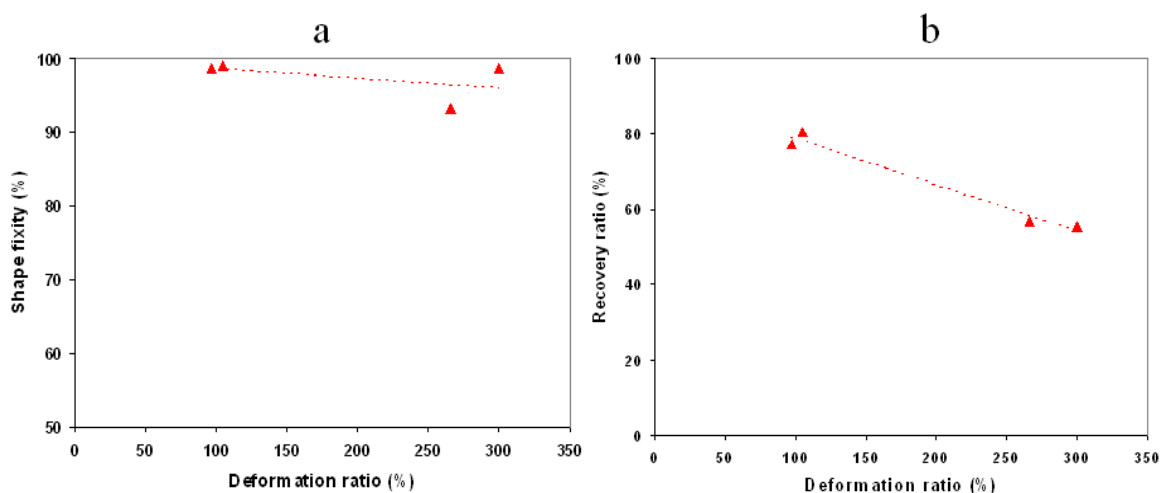


Figure IV-2. Evolution de la fixité (a) et la recouvrance de forme (b) en fonction du taux de déformation pour l'amidon semi cristallin, $X_c=15\%$, à $T_d=120^\circ\text{C}$ ($T_g+45^\circ\text{C}$).

La fixité est comprise entre 99% et 92% pour un taux de déformation variant de 100% à 300%, Figure IV-2.a. Cette fixité est comparable à celle obtenue pour l'amidon amorphe. Les cristaux ne semblent donc pas avoir d'influence sur la fixité. Dans les mêmes conditions, la recouvrance de forme varie de 80% à 55%, Figure IV-2.b. Cette recouvrance est en deçà de celle observée pour l'amidon amorphe ($R_r=95\%$ pour $D_r=100\%$). Comme décrit dans les travaux antérieurs, l'effet mémoire de forme, dans le cas des PMF thermoplastique, trouve son origine dans la phase amorphe. Dans le cas d'un échantillon semi-cristallin, la proportion de phase amorphe est réduite d'où de moins bonnes performances. Cela a été observé sur un copolymère PLA/PCL par Li et al. (2007). Dans le but de valider cette hypothèse nous avons calculé l'effet théorique de la cristallinité sur la recouvrance de forme en se basant sur une relation linéaire entre recouvrance de forme et proportion de phase amorphe. Dans l'article, il a été montré que la recouvrance de l'amidon 100% amorphe décroît linéairement avec le taux de déformation. A partir de l'équation de cette droite (Relation IV-1.), nous avons calculé la recouvrance théorique en fonction du taux de déformation pour des amidons contenant 15 et 20% de cristallinité. Le calcul est effectué en multipliant l'équation (Relation IV-1.) par le taux de phase amorphe pour chaque taux de cristallinité. L'évolution de la recouvrance de forme pour l'amidon contenant différents taux de cristallinité est représentée Figure IV-3..

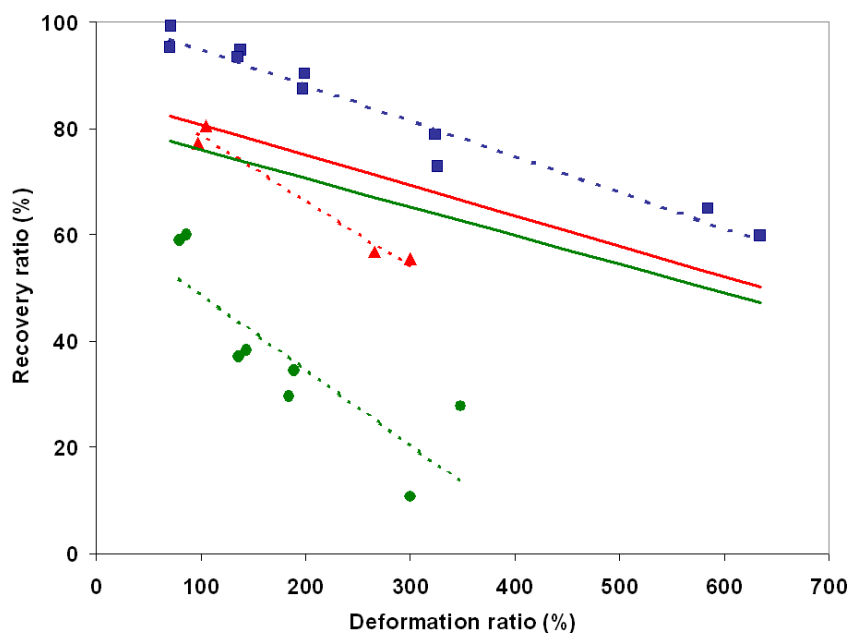


Figure IV-3. Taux théorique de recouvrance de forme en fonction du taux de déformation pour des échantillons contenant 15% (—) et 20% (—) de cristallinité. (■), (▲), (●) correspondent aux valeurs expérimentales obtenues pour l'amidon 100% amorphe, l'amidon semi-cristallin ($X_c=15\%$) et l'amidon de pois riche en amylose ($X_c=20\%$), respectivement.

$$y = -0.0672x + 101.66$$

Relation IV-1.

Bien que ce modèle soit simpliste, il ne prend pas en compte l'effet de la déformation sur le réseau cristallin, nous pouvons observer, pour des taux de déformation faible ($Dr \leq 100\%$), que la recouvrance de forme observée (80%) dans le cas de l'amidon semi-cristallin (Figure IV-2.) est assez proche de celle prédite par le modèle (82%). Les résultats obtenus pour l'amidon de pois riche en amylose sont décrits ci dessus.

La fixité n'est pas influencée par la phase cristalline, alors que la recouvrance de forme semble être linéairement dépendante de la phase amorphe (aux petites déformation). Aux grandes déformations, un autre phénomène entre en jeu (ex : déformation des cristaux), d'où une décroissance plus rapide de la recouvrance de forme par rapport à la prédiction du modèle.

4.1.2. Influence du ratio amylose/amylopectine :

L'effet du rapport amylose / amylopectine sur les propriétés physico-chimiques de l'amidon a été largement étudié. En effet, ces deux macromolécules ont des comportements très différents, notamment au niveau des propriétés mécaniques et thermomécaniques. Il est nécessaire d'évaluer leurs contributions respectives aux propriétés de mémoire de forme de l'amidon.

Deux amidons ont été étudiés, un amidon de maïs cireux (Roquette S.A, Lestrem, FR) contenant 99% d'amylopectine ainsi qu'un amidon de pois riche en amylose (Stauderer & Co, Traunstein, DE) contenant 30% d'amylopectine. Ils ont été mis en forme par extrusion dans des conditions similaires à celles utilisées pour l'amidon de pomme de terre avec une SME de 172 J/g pour l'amidon de maïs cireux et de 377 J/g pour l'amidon de pois riche en amylose. La température de transition vitreuse ainsi que la teneur en eau pour les amidons transformés a été mesurées par DSC et TGA. L'amidon de pois riche en amylose présente une Tg de 82°C pour une teneur en eau de 12,9%, alors que l'amidon de maïs cireux présente une Tg de 72°C pour une teneur en eau de 13,7%, lors d'un stockage à HR=59% et 25°C. Dans le but de valider l'influence du ratio amylose / amylopectine et de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour l'amidon de pomme de terre, contenant 77% d'amylopectine, les échantillons ont été déformés dans des conditions similaires. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'effet du taux de déformation. La recouvrance de forme est mesurée après un stockage de 240 heures dans une enceinte close contenant une humidité relative de 97% à 25°C. La Figure IV-4. met en évidence l'évolution de la recouvrance de forme en fonction du taux de déformation pour l'amidon de maïs cireux (♦) et l'amidon de pois riche en amylose (●) pour des échantillons déformés à $T_d = T_g + 45^\circ\text{C}$.

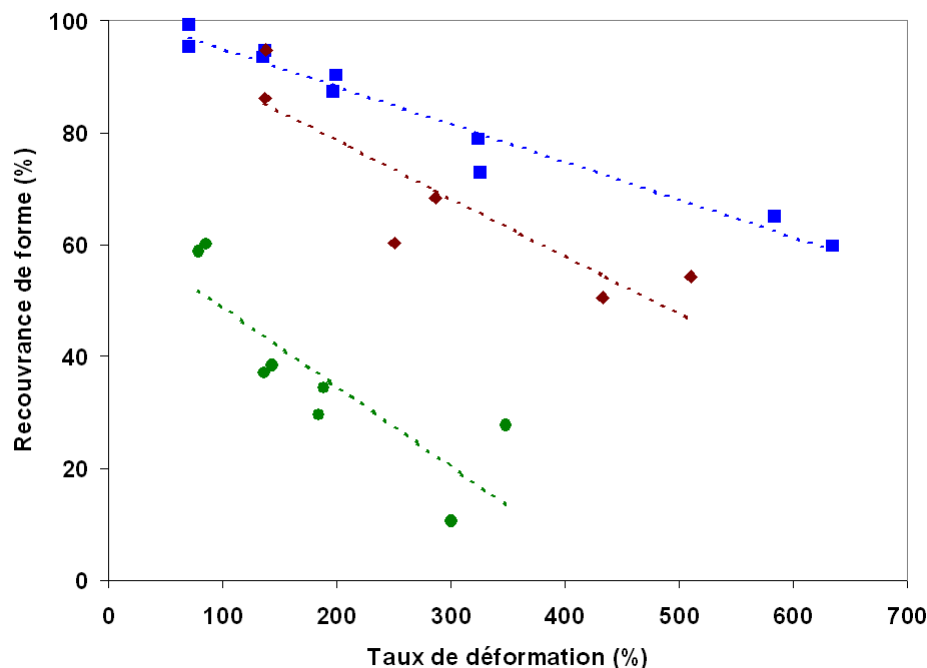


Figure IV-4. Evolution de la recouvrance de forme pour l'amidon de maïs cireux (◆) et l'amidon de pois riche en amylose (●) en fonction du taux de déformation pour $T_d = T_g + 45^\circ\text{C}$. Pour comparaison est reporté l'amidon de pomme de terre amorphe (■).

L'amidon de maïs cireux présente une recouvrance de forme variant de 94% à 50% pour un taux de déformation compris entre 135 et 500%. Comme dans le cas de l'amidon de pomme de terre, une relation linéaire est observée entre la recouvrance de forme et le taux de déformation. Dans le cas de l'amidon riche en amylose, l'amidon de pois riche en amylose, il est observé une recouvrance de forme variant de 62 à 13% pour une déformation comprise entre 75 et 350%. La recouvrance de forme pour l'amidon de pois riche en amylose est fortement diminué, $R_r = 40\%$, par rapport à l'amidon de pomme de terre, $R_r = 92\%$, et l'amidon de maïs cireux, $R_r = 88\%$, pour une déformation de 135%. Pour comprendre cette plus faible recouvrance de forme dans le cas de l'amidon de pois riche en amylose nous avons réalisé une analyse structurale par DSC et WAXS. Il apparaît que l'amidon de pois riche en amylose a eu le temps de rétrograder entre l'extrusion et le stockage sur $HR = 59\%$. Comme le montre la Figure IV-5., il présente une cristallinité de type B avec des pics caractéristiques à $5,6^\circ$; $11,3^\circ$; $14,9^\circ$; 17° ; $19,5^\circ$; 22° et $23,9^\circ$. Cette cristallinité est estimée à 20% par la méthode de Wakelin (Wakelin et al. 1959). Certains auteurs (Miles et al. 1985; Rinlav-Westling et al. 1998) ont mis en évidence la différence de cinétique de rétrogradation pour l'amylose et l'amylopectine. La cinétique de rétrogradation est d'autant plus rapide que le taux d'amylose est important, cela est expliqué par sa structure linéaire.

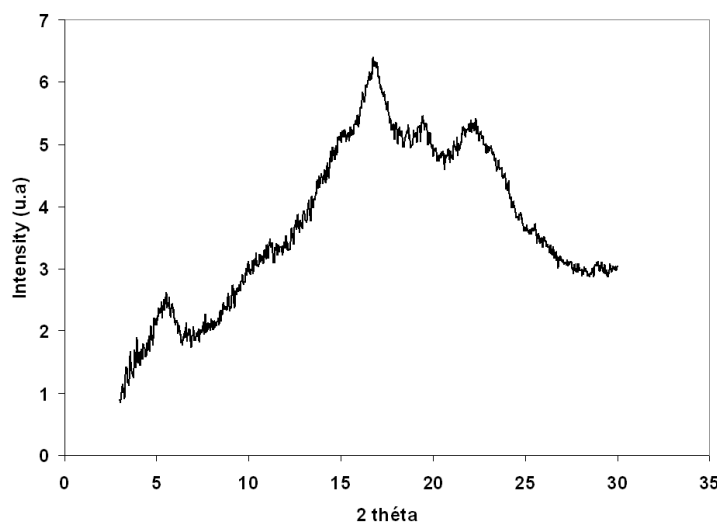


Figure IV-5. Diagramme WAXS d'un amidon thermoplastique, l'amidon de pois riche en amylose stocké sur HR=59% à 25°C.

De cette observation nous émettons l'hypothèse que la plus faible recouvrance de forme, observée dans le cas de l'amidon de pois riche en amylose, est attribuable à cette forte cristallinité. En se reportant Figure VI-3., qui relie la recouvrance de forme en fonction du taux de cristallinité pour l'amidon de pomme de terre, on peut observer que la recouvrance d'un échantillon contenant 20% de cristal et présentant un $Dr=75\%$ est estimée, par analogie numérique, à 77%. Cette valeur théorique est légèrement supérieure à celle obtenue expérimentalement ($Rr=60\%$ pour $Dr=75\%$). La forte cristallinité présente dans le cas de l'amidon de pois riche en amylose semble être à l'origine de sa plus faible recouvrance de forme, mais d'autres mécanismes pourraient être impliqués, comme la déformation des cristaux. Le modèle qui traduit l'effet du taux de cristallinité sur la recouvrance (Figure IV-3.) ne pouvant expliquer à lui seul cette forte différence de recouvrance de forme.

Etant donné la forte cristallinité présente au sein de l'amidon de pois riche en amylose, il est difficile de conclure sur l'impact de la proportion amylose / amylopectine sur le taux de recouvrance. Dans le cas de l'amidon de maïs cireux, une recouvrance de forme comparable à celle de l'amidon de pomme de terre aux petites déformations ($<100\%$) et inférieure aux plus grandes déformations ($>100\%$) est observé. Cette différence de recouvrance de forme peut être expliquée par le fait que les chaînes d'amylopectine ne s'enchevêtrent peu et sur de très courtes distances (qq nm). Il semblerait que les chaînes d'amylopectine glissent et cela d'autant plus que les déformations sont grandes, d'où une recouvrance de forme moindre. Afin d'obtenir les meilleures propriétés de recouvrance, il semble qu'il soit nécessaire

d'associer les deux macromolécules : l'amylose permettant une déformation importante par sa structure linéaire et l'amylopectine permettant de retarder la cristallisation du réseau par sa structure ramifiée.

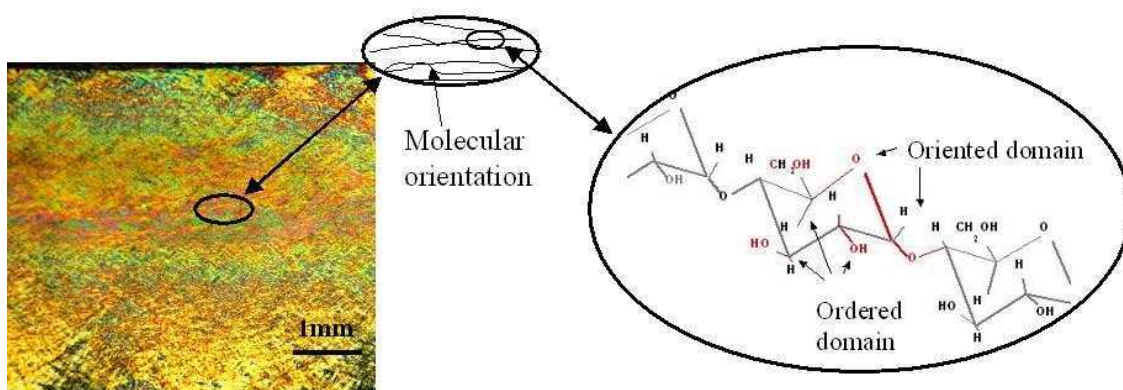
L'association de l'amylose et de l'amylopectine permet une certaine déformation du réseau tout en évitant une cristallisation grâce à l'encombrement de l'amylopectine.

Chapitre 5 : Etude de l'orientation macromoléculaire par spectroscopie InfraRouge polarisé

Article :

Macromolecular Orientation in Glassy Starch Materials that Exhibit Shape Memory Behavior

Publié dans "Macromolecules" 2010.



Macromolecular Orientation in Glassy Starch Materials That Exhibit Shape Memory Behavior

Cyril Véchambre,[†] Alain Buléon,[†] Laurent Chaunier,[‡] Frédéric Jamme,[‡] and Denis Lourdin^{*,†}

[†]INRA, UR1268, Unité Biopolymères Interactions et Assemblages, 44300 Nantes, France, and

[‡]Synchrotron Soleil, L'orme des merisiers, 91192 Gif-sur-Yvette, France

Received July 28, 2010; Revised Manuscript Received October 8, 2010

ABSTRACT: This paper explores the molecular mechanisms involved in residual stress in relation with shape memory effects in glassy amorphous starch. Wide-angle X-ray scattering (WAXS) and synchrotron radiation (SR) polarized infrared microspectroscopy were used to analyze the structural anisotropy revealed by polarized light microscopy. A local molecular orientation was evidenced by WAXS and IR dichroism. Results clearly demonstrate that the residual stress observed in the temporary shape is due to local molecular orientation in amorphous starch resulting from the flow of matter induced by the deformation process. The molecular orientation disappears when the sample relaxes and recovers its initial shape.

Introduction

Beginning with the pioneering works of Kovacs (1958),¹ shape memory effects in polymers have been widely studied for designing new “smart materials” and actuators.^{2–4} Since then, and despite numerous studies, the mechanisms involved in shape memory polymers (SMP) are not yet completely elucidated. SMP have the capability to recover their original shape after being deformed into a temporary shape. In the case of thermoplastic SMP,⁵ the shape memory effect is usually attributed to the presence of two types of domain: one flexible and one rigid. The rigid domains determine the initial shape while the more flexible domains become oriented in the temporary shape. This orientation remains stable below the glass transition temperature “ T_g ”. However, once the temperature goes above T_g , these domains relax and lead to the recovery of the initial macroscopic shape of the sample.

The observation of molecular orientation in polymers by X-ray diffraction as well as spectroscopic techniques has been the subject of prior research.^{6–8}

Starch is the major energy reserve of a wide variety of higher plants such as cereals, legumes, and tubers. As an abundant and inexpensive renewable resource, it is increasingly utilized in the manufacture of biodegradable or biocompatible materials. Starch is biosynthesized as semicrystalline granules containing two polymers of glucose, the linear amylose and the highly branched amylopectin.⁹ Most starch-based materials are derived from hydrothermal processing and melting disruption of the native starch structure, once starch granules are disrupted the material properties strongly depend on the way amylose and amylopectin reorganize.¹⁰ Thus, after being mixed with water and other molecules such as glycerol or sorbitol,^{11,12} starch can be processed into thermoplastic material by extrusion,¹³ water acting as plasticizer during extrusion. We have demonstrated that extruded thermoplastic starch can present the shape memory effect.^{14,15} The hydrophilic property of starch can be used to trigger the shape recovery. Extruded thermoplastic starch materials present very efficient shape-memory capabilities, with a high recovery ratio,

$R_r > 90\%$, for a deformation ratio of 200%, similar to that of synthetic SMP such as semicrystalline polyurethane (PU) or biopolymer-based smart materials such as polylactide-co-poly(glycolide-co-caprolactone) (PLAGC). The starch shape memory effect has been shown to originate from the amorphous state, and recrystallization, even partial, reduces its efficiency.¹⁵ At the macroscopic scale, it is related to residual stresses stored in the temporary shape, leading to specific birefringence under polarized light. The shape recovery corresponds to the relaxation of such residual stresses at temperatures close to the glass transition.¹⁵

The major aim of this study is to investigate the existing relationship between these types of residual stress and macromolecular orientation induced into the temporary shape by process deformation. Residual stress containing areas were first evidenced using polarized light microscopy. Synchrotron polarized infrared microspectroscopy was used for the first time to detect local macromolecular orientation on biopolymer-based materials. It allowed to work at resolution not exceeding 12 μm and with reduced recording time due to very high brilliance. WAXS (wide-angle X-ray scattering) is a more usual technique to detect orientation especially in semicrystalline materials. It could also be used on amorphous polymers using azimuthal integration of the amorphous scattering band.⁶

Experimental Section

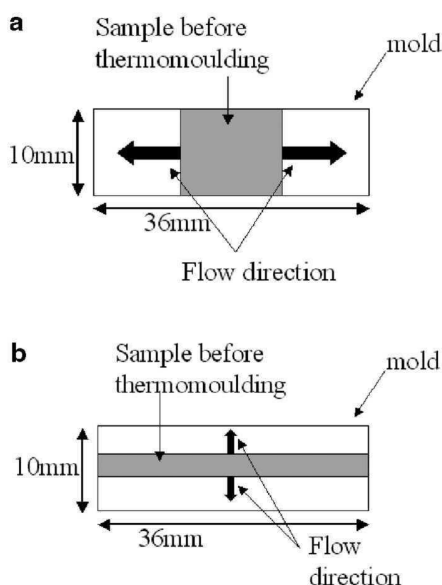
Raw Material. Native potato starch was obtained from Roquette (Lestrem, France). The amylose/amylopectin ratio was 23/77.

Extrusion. Starch was mixed with water and glycerol prior to extrusion. The moisture content was set at 26% wet basis (wb), and the amount of glycerol was adjusted to 10% wb. The mixture was extruded under usual conditions (T_{die} : 115 °C; die pressure: 130 bar; torque: 16 N m) using a SCAMIA single-screw device (Rheoscam Type 20.11d, Crosne, France). Special care was taken to set a low screw speed (20 rpm) in order to avoid the macromolecular orientation due to flow at the extruder outlet. Flat ribbons with a 25 mm width and a thickness of 5 mm were obtained. They were stored in closed vessel at a stable relative humidity (RH = 59%) using a saturated salt solution of sodium bromide at 20 °C under a partial vacuum for 15 days.

*Corresponding author: Tel +33 (0)2 40 67 51 47; Fax +33 (0)2 40 67 50 43; e-mail denis.lourdin@nantes.inra.fr.

Table 1. Indication about Glass Transition, Deformation Temperature, and Deformation Ratio for the Longitudinal and the Transversal Samples

specimen	glass transition temperature (T_g , °C)	deformation temperature (T_d , °C)	deformation ratio (D_r , %)
longitudinal sample	50	50	100
transversal sample	50	80	400

**Figure 1.** Schematic representation of the melt flow during the thermomolding process for (a) longitudinal and (b) transversal samples.

After sorption equilibrium, flat ribbons presented a final water content of 12% wb.

Thermomolding. Two types of constrained samples were prepared, depending on the melt flow direction during thermomolding in the rectangular mold used (Table 1). The first type called “longitudinal” corresponds to a flow parallel to the length of the mold (Figure 1a) contrary to the “transversal” type for whom the flow was perpendicular to the length of the mold (Figure 1b).

To prepare the longitudinal samples, ribbons of 18 mm long by 10 mm wide were cut and arranged in the center of a rectangular (36×10 mm) and airtight mold and heated at a deformation temperature (T_d) of 50 °C. A pressure of 200 bar was applied to the sample that flowed along the longitudinal direction into the mold. The final sample dimensions were $36 \times 10 \times 2.5$ mm³ ($l \times w \times t$). The corresponding deformation ratio, D_r , was 100%. The resulting barrels were then cooled to ambient temperature and equilibrated at RH = 59% for 5 days.

Transversal samples were prepared from ribbons 36 mm long by 2 mm wide, heated in the center of the mold to T_d 80 °C, the temperature required to achieve high level of deformation. A pressure of 200 bar was applied to the sample that flowed along the radial direction into the mold. The final sample dimensions were $36 \times 10 \times 0.32$ mm³ ($l \times w \times t$), which corresponded to a D_r of 400%. The resulting barrels were then cooled to ambient temperature and equilibrated at RH = 59% for 5 days.

A low heat rate of 3 °C/min was chosen in order to limit the temperature gradient in the sample. When T_d was reached, the pressure was applied gradually.

The extruded ribbon before thermomolding was considered as an isotropic “reference sample” without birefringence. It was named unconstrained sample. This sample did not exhibit any shape memory properties.

Shape Recovery. Constrained samples were placed in a high relative humidity atmosphere (RH = 100%) for 8 h in order to

make them to relax and recover their original shape. The resulting samples were called relaxed samples. After recovery they were stored at a relative humidity of 59%.

Water Content and Glass Transition Measurement. The water content of the samples was measured by thermogravimetric analysis using a TGA2050 (T.A. Instruments, New Castle, DE). It was evaluated for ~10 mg of bulk sample maintained at 130 °C for 90 min. The glass transition was determined by differential scanning calorimetry (DSC) using a T.A. Q100 instrument (T.A. Instruments, New Castle, DE). The system was calibrated with indium, and ~10 mg of bulk sample was placed in sealed stainless-steel cells. Two successive scans were run at 3 °C/min between 0 and 160 °C, separated by a cooling stage. The glass transition temperature was determined on the second scan at the midpoint of the calorific capacity change on the thermogram.

Polarized Light Microscopy. Birefringence linked to the residual stress was observed using a modular stereomicroscope, Leica MZ 12-5 (Wetzlar, Germany), with a polarized light device at a magnification of 10 $\times$.

Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS). Two-dimensional WAXS diagrams were recorded from starch barrels using a Bruker D8 X-ray diffractometer (Madison, WI) equipped with a two-dimensional GADDS detector. The X-ray radiation, Cu K α_1 (λ = 0.154 05 nm), produced in a sealed tube at 40 kV and 40 mA was selected and parallelized using a Göbel mirror parallel optics system and collimated to produce a 500 μ m beam diameter. WAXS diagrams were recorded in the transmission mode with specimens lying with their length parallel to the vertical axis of the detector. Orientation was determined by azimuthal integration between 0.680 and 0.386 nm corresponding to the amorphous scattering band. Background as well as beamstop profiles were subtracted from the sample signals; the resulting signal was smoothed for more clarity. Recording time was 20 min.

Synchrotron Infrared Microspectroscopy. All spectra were recorded in reflection mode on a Continuum XL microscope (Thermo Scientific), coupled to a Nicolet 5700 FTIR spectrometer (Thermo Scientific). The microscope was equipped with a 32X Schwarzschild objective (numerical aperture (NA): 0.65), with a 50 μ m liquid nitrogen cooled MCT detector. The experiments were carried out at the SMIS beamline of the SOLEIL Synchrotron (Gif sur Yvette, France).¹⁶ The IR source was produced by the broadband synchrotron infrared radiation from a bending magnet. A highly polarized (referred to as the parallel direction) bright beam was available at the focal plane of the microscope.

The microscope operates in confocal mode, using a 32 $\times$ infinity corrected objective (NA: 0.65). All spectra were collected using a double path single masking aperture size of 12×12 μ m². Individual spectra were saved in log(1/R) format at 8 cm⁻¹ spectral resolution, with 128 coadded scans. Data acquisition and Kramers–Kronig transformations were performed using Omnic software (Version 7.4, Thermo Scientific, Waltham, MA).

IR mapping was performed on unconstrained, constrained (longitudinal and transversal), and relaxed samples using dichroism. The polarization vector of the beam was parallel to the length of the sample for the spectra recorded in mode parallel while for the spectra recorded in mode perpendicular the polarization vector of the beam was perpendicular to the length of the sample. The original spectra were preprocessed by multiplicative signal correction (MSC) using the Unscrambler v 9.8 (Camo, Oslo, Norway) to avoid a physical light-scattering effect. After MSC, the data were then analyzed by principal component analysis (PCA) using the Unscrambler software. All experiments were realized in different area of the specimen in order to check the sample homogeneity.

Results

The samples stored at a relative humidity of 59% had a water content of 12% wet basis (wb) and a glass transition of 50 °C.

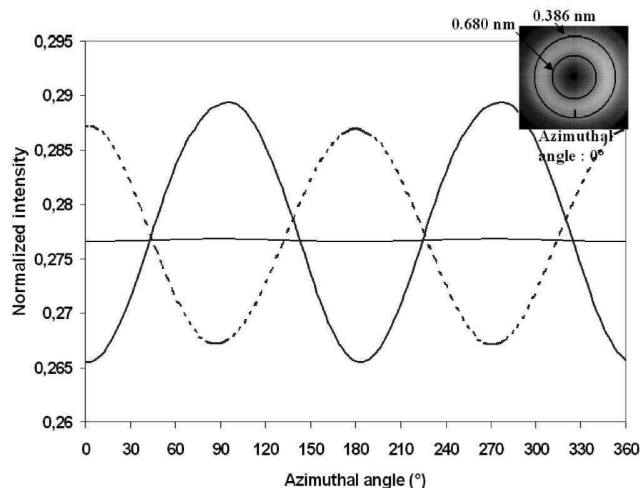


Figure 2. Orientation diagrams from WAXS spectra. Bold full line represents the azimuthal scan of the longitudinal sample, dotted line represents the azimuthal scan of the transversal sample, and full line represents the relaxed sample.

In polarized light microscopy, constrained samples (extrusion followed by thermomolding) show typical and clearly visible birefringence fringes, contrary to unconstrained samples (extrusion without thermomolding), which do not present any specific birefringence. This observation evidence the presence of anisotropy in the constrained samples which originates from residual stress. It was checked that the birefringence fringes disappear after recovery.¹⁴

WAXS diagrams present no clear diffraction peak but only a broad amorphous scattering band. The scattering band maximum corresponds to a repeat distance of about 0.5 nm. This is normally considered to arise from the van der Waals contact of nonbonded atoms (VDW spacings).⁷ Figure 2 represents the azimuthal integration of the scattering intensity between 0.680 and 0.386 nm for the longitudinal, the transversal, and the relaxed samples.

Constrained samples exhibit periodic scattering intensity changes with the azimuthal angle. For the longitudinal samples the maximum intensity, observed at 90° and 270°, shows that orientation is parallel to the length of the specimen. While for the transversal samples the maximum intensity observed at 0°, 180°, and 360° corresponds to a perpendicular orientation to the length of the specimen. No periodic scattering intensity was observed for the relaxed samples as for unconstrained samples (data not shown). These results confirm that thermomolding induces an orientation of the amorphous phase in the direction of the melt flow. Such orientation is stable while moisture contents maintains the sample in the glassy state (below T_g). This orientation disappears during shape recovery.

The water content has a strong influence on the properties of starch. It creates intramolecular bonds that are implicated in the possibilities of the macromolecules to stretch. Then, the water content was sharply maintained constant, at 12% (wb), during analysis.

Polarized infrared spectroscopy provides information about molecular orientation in anisotropic samples using the difference between absorption spectra recorded using a parallel (PAR) or perpendicular (PER) polarized infrared beam (dichroism). Figure 3a shows a typical average spectrum of a series of IR spectra recorded in the parallel and perpendicular mode from “longitudinal” constrained samples.

Weak but significant differences are observed between PAR and PER spectra, contrary to unconstrained samples (spectra not shown), which confirm the presence of a specific orientation in

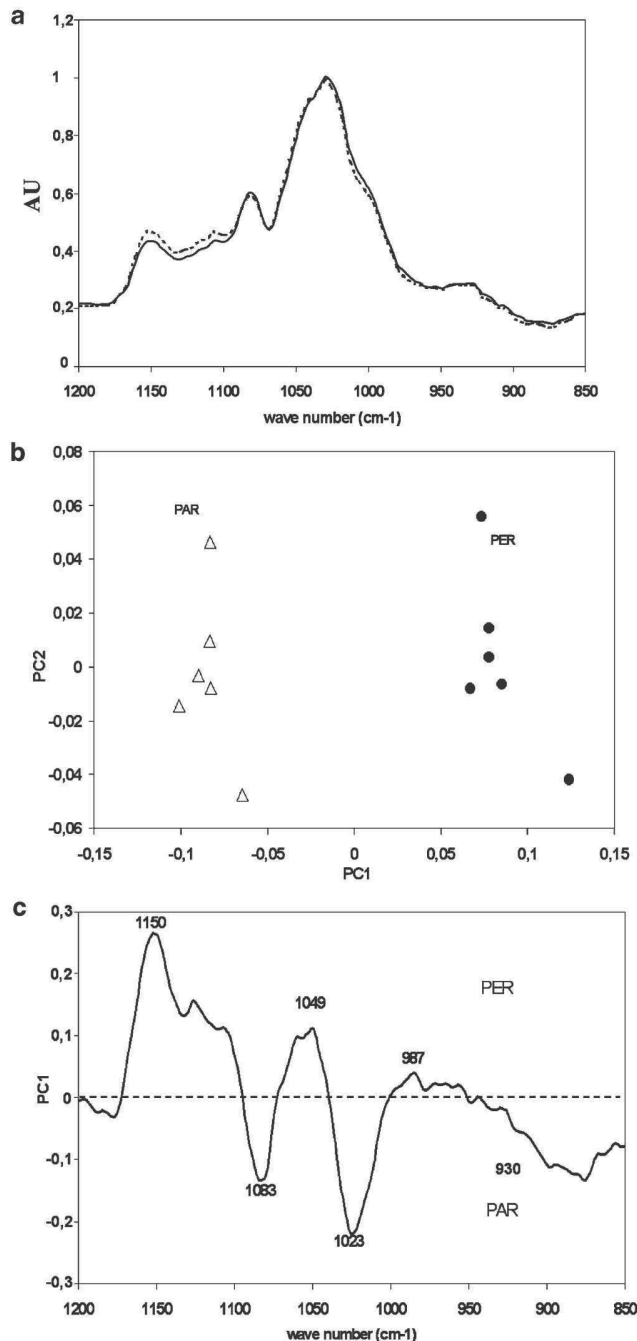


Figure 3. SR infrared microspectroscopy of a longitudinal sample: (a) average spectrum of a collection of infrared spectra recorded with polarization parallel (full line) and perpendicular (dotted line) to the length of the sample; (b) PCA score of IR spectra (triangle for parallel spectra and circles for perpendicular spectra); and (c) first principal component loading vector determined by the PCA.

the constrained samples. To enhance the main variation in the data sets and to analyze the correlation of the main FT-IR absorbance bands with orientation in the wavelength domain (1200–850 cm^{-1}), data were analyzed by principal component analysis (PCA). The spectra recorded in the parallel and the perpendicular modes are clearly different for constrained samples and unconstrained samples. In the case of the constrained “longitudinal” samples, the first principal component, which accounts for 81% (PC1) of the total variation in the data set (Figure 3b), clearly allows differentiation between the two types of spectra.

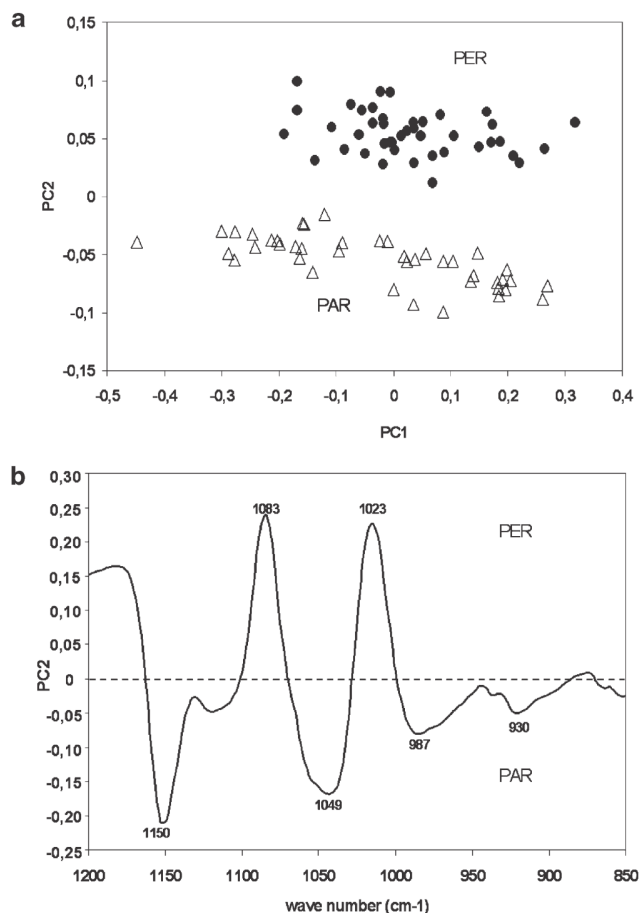


Figure 4. PCA analysis of IR spectra recorded from a transversal sample: (a) PCA score (triangle for parallel spectra and circles for perpendicular spectra) and (b) second principal component loading vector.

This difference between parallel and perpendicular absorbance for the longitudinal samples confirms their structural anisotropy also observed in polarized light microscopy and X-ray scattering. The corresponding loading plot (Figure 3c) exhibits specific vibration frequencies; PAR spectra are mainly characterized by peaks at 1083 and 1023 cm^{-1} and negative scores with regard to PC1, while major peaks are present at 1150, 1049, and 987 cm^{-1} in the PER spectra, with positive scores of PC1.

The same technique was used on “transversal” samples that have an orthogonal orientation to the “longitudinal” samples as determined by X-ray scattering. The resulting PCA also clearly differentiates PAR spectra from PER spectra (Figure 4a), but the principal component involved in the discrimination is in that case the second vector which accounts for 20% of the total variation in the data set.

In the corresponding loading plot (Figure 4b) peaks at 1083 and 1023 cm^{-1} are predominant for PER spectra with positive scores of PC2, while PAR spectra are characterized by peaks at 1150, 1049, and 987 cm^{-1} and negative scores of PC2.

Considering the melt flow direction during thermomolding, PAR spectra for longitudinal samples and PER spectra for transversal samples both correspond to spectra recorded with a beam parallel to the flow direction. As the two series of spectra are characterized by the same peaks at 1083 and 1023 cm^{-1} in the loading plots, one can conclude that these absorption frequencies are linked to molecular orientation.

PCA score of relaxed samples (Figure 5) shows no difference between PAR and PER spectra which confirm that no specific orientation is present after shape recovery.

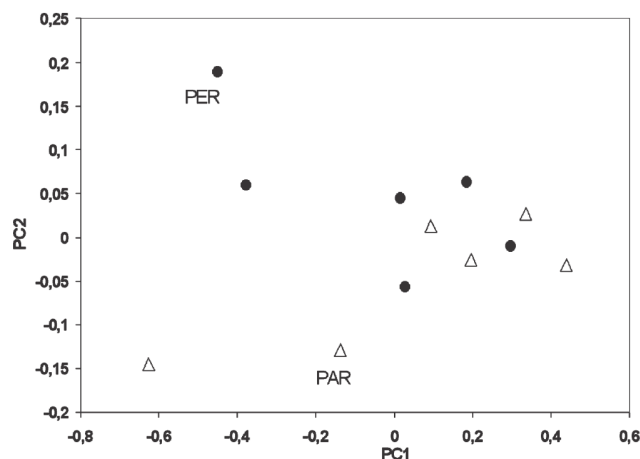


Figure 5. PCA score of IR spectra recorded from the relaxed samples (triangle for parallel spectra and circles for perpendicular spectra).

Discussion

In the frequency domain ranging from 1200 to 850 cm^{-1} , the C–C, C–O, C–H stretching, and C–O–H bending of starch are observed.^{17,18} The relative intensity of corresponding bands or groups of bands has been assigned to starch modification such as retrogradation,^{18–20} amorphous relaxation,²¹ or crystallization.^{22–24} This was also used for studying the influence of the water content on the structure of native starch.^{22,25} According to Fang and co-workers,²⁶ the bands located at 1023 and 1083 cm^{-1} could be assigned to the C–O bond stretching in the C–O–C group of the anhydroglucose rings. The peak at 1023 cm^{-1} has been shown to be typical of amorphous starch while that at 1049 cm^{-1} develops with crystallinity. Therefore, the intensity of these two peaks has been widely used to determine the amount of ordered starch to amorphous starch.^{20,22,24} The band at 987 cm^{-1} is very sensitive to hydration and can shift from 987 to 1003 cm^{-1} depending on the water content.²² The value observed here is in agreement with the very small hydration level of the samples. It was attributed to intramolecular hydrogen bonding of the hydroxyl group at C-6.²² It was also shown to develop with molecular ordering.^{24,25,27} The band at 1153 cm^{-1} was assigned by Bernazzani and co-workers²⁷ to vibrations in the environment of ordered single helices. In the same study, bands at 1126, 1101, and 999 cm^{-1} , which are also present in the loading plots with the more intense bands at 1150 and 1049 cm^{-1} , were shown to increase with increasing annealing temperature and increasing order.

When looking at the loading plots (Figures 3b and 4b), the main bands typical of amorphous starch correspond to the PAR spectra obtained on longitudinal samples and the PER spectra obtained on the transversal ones and therefore to spectra recorded when the polarization is parallel to the orientation. On the contrary, all the bands assigned to higher order and/or crystallinity are linked to spectra recorded when the polarization is perpendicular to the direction of the orientation; it shows that local orientation is more present in amorphous domains and is limited by ordered domains. The clear presence of orientation in amorphous starch may be surprising and could, in fact, only be due to very local ordering and paracrystallinity without real crystalline packing. This is in agreement with the WAXS results. The 987 cm^{-1} band can be linked to both hydrogen bonding and order. Here, it appears with the band characteristic of order and its location at 987 cm^{-1} clearly confirm that the studied samples were not highly hydrated. The band at 930 cm^{-1} , which has been assigned to skeletal mode involving in $\alpha(1-4)$ linkage,¹⁷ is linked to the orientation of the longitudinal samples, while for the

transversal samples the same band can be more linked to the order. This result is surprising and could be due to a larger size of oriented domains in the longitudinal samples.

Figure 2 shows that the normalized scattering intensity is slightly higher for the longitudinal samples. This means that the longitudinal samples could be a slightly more oriented. This is in agreement with the results of the PCA performed on the IR spectra, the weight associated with the component linked to orientation being 81% and 20% for longitudinal and transversal samples, respectively. This difference can be linked to the different ratio of shape recovery for the 2 samples (5% higher for the longitudinal sample) and explained by the different temperature used for their thermomolding.¹⁵ A deformation temperature of 80 °C was applied to the transversal samples in order to reach a deformation ratio of 400%. At this temperature the macromolecules have enough energy to reorganize between the end of the deformation process and the freezing of the structure, in contrast to the longitudinal samples which were deformed at a lower temperature closer to their T_g .

Recent studies^{28,29} have shown the orientation of soft segments in the temporary shape of SMPs. Our results, and especially the original use of SR infrared microspectroscopy, indicate a similar molecular orientation in shape memory starch. SR polarized IR microspectroscopy was used for the first time on biopolymeric materials. This allowed confirming the presence of orientation as detected by WAXS with a much higher resolution (12 μm). It mainly contributes to show that amorphous domains are mainly involved in the shape memory effect but also that some ordered domains are present within the samples. The presence of bands linked to hydrogen bonds and $\alpha(1-4)$ linkage could evidence the presence of local order under the form of helical fragments which may be stabilized by intramolecular H bonds.²⁷ This results from the deformation imposed by mechanical pressure during the heating and cooling stages of the thermomolding process.

Conclusion

Local orientation and local order were studied in shape memory starch materials. It has been shown that glassy starch in the temporary form contains residual stresses. As shown by WAXS and SR infrared spectroscopy, their stresses are linked to local molecular orientation induced by the deformation process. Orientation as well as residual stresses remain stable in the glassy state. They are at the root of the shape recovery, which occurs when the temperature rises above T_g as a result of moisture uptake or heating. In analogy to the commonly referred shape memory effect, it appears that the amorphous phase could coincide with the flexible domains, while the ordered phase would correspond to rigid domains. No crystallinity was detected by WAXS, indicating that only local order was present. Moreover, the SR polarized infrared spectroscopy showed that local orientation was greater in the amorphous domains.

Acknowledgment. This study was carried out with the support of the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) as well as the INRA/CNRS CPDD programs. The authors thank R. Désirest and B. Pontoire (INRA, Nantes) for extrusion experiments and X-ray diffraction analysis as well as P. Robert (INRA, Nantes) and P. Dumas (SOLEIL, French synchrotron facility) for helpful discussions.

References and Notes

- (1) Kovacs, A. J. *J. Polym. Sci.* **1958**, *30*, 131–147.
- (2) Lendlein, A.; Kelch, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2034–2057.
- (3) Behl, M.; Lendlein, A. *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–28.
- (4) Liu, C.; Qin, H.; Mather, P. T. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1543–1558.
- (5) Wang, Y. L.; Li, Y. G.; Luo, Y. F.; Huang, M. N.; Liang, Z. Q. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 347–349.
- (6) Pick, M.; Lovell, R.; Windle, A. H. *Polymer* **1980**, *21*, 1017–1024.
- (7) Miller, R. L.; Boyer, R. F.; Heijboer, J. J. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1984**, *22*, 2021–2041.
- (8) Ward, I. M. *Adv. Polym. Sci.* **1985**, *66*, 81–115.
- (9) Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. *Int. J. Biol. Macromol.* **1998**, *23*, 85–112.
- (10) Colonna, P.; Buléon, A. In *Starch: Characterization, Properties and Applications*; Bertolini, A., Ed.; CRC Press LLC: Boca Raton, FL, 2009; Chapter 4.
- (11) Bizot, H.; LeBail, P.; Leroux, B.; Davy, J.; Roger, P.; Buléon, A. *Carbohydr. Polym.* **1997**, *32*, 33–50.
- (12) Lourdin, D.; Coignard, L.; Bizot, H.; Colonna, P. *Polymer* **1997**, *38*, 5401–5406.
- (13) DellaValle, G.; Boche, Y.; Colonna, P.; Vergnes, B. *Carbohydr. Polym.* **1995**, *28*, 255–264.
- (14) Chaunier, L.; Lourdin, D. *Starch/Stärke* **2009**, *61*, 116–118.
- (15) Véchambre, C.; Chaunier, L.; Lourdin, D. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, *295*, 115–122.
- (16) Polack, F.; Mercier, R.; Nahon, L.; Armellini, C.; Marx, J. P.; Tanguy, M.; Couprie, M. E.; Dumas, P. *Proc. SPIE Accel.-Based Sources Infrared Spectrosc. Appl.* **1999**, *3775*, 13–21.
- (17) Cael, J. J.; Koenig, J. L.; Blackwell, J. *Biopolymers* **1975**, *14*, 1885–1903.
- (18) Goodfellow, B. J.; Wilson, R. H. *Biopolymers* **1990**, *30*, 1183–1189.
- (19) Wilson, R. H.; Goodfellow, B. J.; Belton, P. S.; Osborne, B. G.; Oliver, G.; Russell, P. L. *J. Sci. Food Agric.* **1991**, *54*, 471–483.
- (20) Smits, A. L. M.; Ruhnau, F. C.; Vliegthart, J. F. G.; Van Soest, J. J. G. *Stärke* **1998**, *50*, 478–483.
- (21) Willett, J. L. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 764–772.
- (22) Van soest, J. J. G.; Tournois, H.; Dewit, D.; Vliegthart, J. F. G. *Carbohydr. Res.* **1995**, *279*, 201–214.
- (23) Rindlav, A.; Hulleman, S. H. D.; Gatenholm, P. *Carbohydr. Polym.* **1997**, *34*, 25–30.
- (24) Sevenou, O.; Hill, S. E.; Farhat, I. A.; Mitchell, J. R. *Int. J. Biol. Macromol.* **2002**, *31*, 79–85.
- (25) Capron, I.; Robert, P.; Colonna, P.; Brogly, M.; Planchot, V. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *68*, 249–259.
- (26) Fang, J. M.; Fowler, P. A.; Tomkinson, J.; Hill, C. A. S. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *47*, 245–252.
- (27) Bernazzani, P.; Chapados, C.; Delmas, G. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 1662–1677.
- (28) Wong, Y. S.; Venkatraman, S. S. *Acta Mater.* **2010**, *58*, 49–58.
- (29) Therien-Aubin, H.; Gautrot, J. E.; Zhang, J.; Zhu, X. X. *Polymer* **2010**, *51*, 22–25.

5.1. Résultats Complémentaires

L'analyse par microspectroscopie infrarouge, publiée dans l'article ci-dessus a montré que les bandes influencées par la déformation se situaient à 1020 et 990 cm^{-1} , en accord avec l'observation faite par Willett (2007). Elles sont liées à l'état amorphe (1020 cm^{-1}) et à une conformation en hélice des macromolécules (990 cm^{-1}). Ainsi, les contraintes résiduelles observées par lumière polarisée sont liées à une orientation des macromolécules à l'état amorphe, parallèle à la déformation, ainsi qu'à un ordre local perpendiculaire à cette orientation et qui semble constituer les verrous. Ces deux éléments de structure, chaînes et verrous, seraient à la base de l'effet mémoire de forme. Après recouvrance de forme, la disparition des contraintes résiduelles est induite par une désorientation des chaînes.

En complément de ces résultats, nous avons étudié par spectroscopie infrarouge l'influence d'une déformation sur l'orientation macromoléculaire de l'amylose et de l'amylopectine, en particulier sur les bandes déterminées précédemment. L'objectif de ces résultats complémentaires, présentés ci-dessous, est de comprendre les rôles respectifs de l'amylose et de l'amylopectine lors de la déformation.

L'étude a été réalisée sur des films obtenus par casting (solubilisation aqueuse de l'amidon puis déshydratation de la solution). La méthode utilisée et les propriétés des films obtenus sont décrites dans la publication de Lourdin et al. (1995). L'amylose purifiée a été extraite d'un amidon de pois et l'amylopectine purifiée d'un amidon de maïs. Des films ont également été préparés à partir d'amidon de pomme de terre contenant un ratio amylose / amylopectine de 23/77. L'évaporation rapide du solvant induit une transition de l'état caoutchoutique à l'état vitreux en un temps réduit ce qui permet l'obtention de films totalement amorphe. Il a été vérifié par analyse aux rayons-X (WAXS) que les films présentent un caractère 100% amorphe.

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un spectromètre IR Magna 550 (Nicolet, USA) équipé d'une cellule ATR (Attenuated Total Reflectance), cette technique d'analyse est décrite en détail Annexe 1. L'objectif de cette étude était d'observer l'évolution du rapport dichroïque lors de l'application d'une contrainte. Le rapport dichroïque d'une bande traduit l'état d'orientation d'un groupement chimique (conformation). Ce rapport est déterminé par le ratio de l'intensité de la bande considérée, obtenu par la composante parallèle et perpendiculaire.

La contrainte a été appliquée par compression, elle varie entre 100 et 250 MPa. L'effet de la contrainte a été étudié pour deux états : l'état vitreux sur des échantillons contenant 12% d'eau, ainsi que l'état caoutchoutique, sur des échantillons contenant 26% d'eau. Par des mesures sur banc de compression, nous avons pu estimer la déformation imposée aux films durant l'analyse InfraRouge. Pour une contrainte de compression de 250 MPa, nous avons observé une déformation de 20 - 30% et 100 - 150% pour l'amidon à l'état vitreux et caoutchoutique, respectivement.

Pour chaque contrainte étudiée, les composantes parallèles et perpendiculaires ont été enregistrées. L'enregistrement d'un spectre nécessite 20 secondes, il a été vérifié qu'aucune évolution n'intervenait durant l'analyse. La Figure V-1. représente un spectre d'amidon de pomme de terre avec la composante parallèle et perpendiculaire. Les différences d'intensités aux environs des bandes 1150, 1080, 1020 et 990 cm^{-1} sont le signe d'une anisotropie.

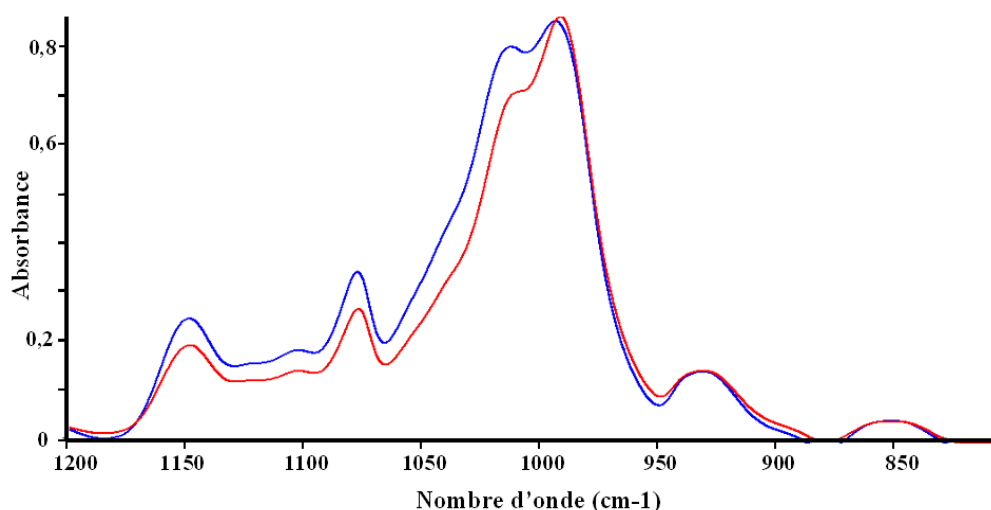


Figure V-1. : Spectre d'amidon de pomme de terre obtenu par IR-ATR avec en bleu la composante parallèle et en rouge la composante perpendiculaire. Contrainte 100 MPa, état vitreux.

La Figure V-2., met en évidence l'évolution du rapport dichroïque, pour les bandes 1020 et 990 cm^{-1} , en fonction de la contrainte de compression pour les trois compositions étudiées : amylose pure, amylopectine pure et amidon de pomme de terre, dans leur état vitreux.

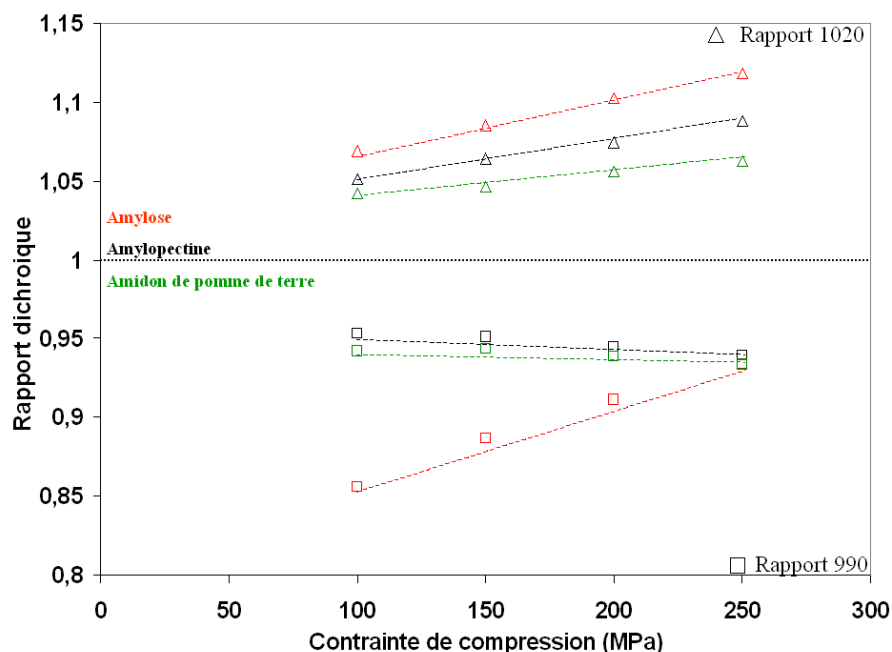


Figure V-2. : Evolution du rapport dichroïque pour les bandes 1020 (Δ) et 990 ($\square$) cm^{-1} en fonction de la contrainte pour des films d'amylose, d'amylopectine et d'amidon de pomme de terre à l'état vitreux.

Le rapport dichroïque pour la bande 1020 cm^{-1} , croît de manière linéaire avec l'augmentation de la contrainte. Il est de 1,07, 1,05 et 1,04 pour l'amylose, l'amylopectine et l'amidon de pomme de terre, pour une contrainte de 100 MPa. Ce rapport est supérieur à 1, ce qui démontre une anisotropie des macromolécules. A des contraintes plus faibles encore, 50 MPa, le spectre n'est pas assez résolu pour permettre de vérifier si l'anisotropie est due à la contrainte appliquée ou bien à la mise en forme par casting. Au regard de la méthode de mise en forme, il semble plus probable que l'anisotropie soit due à la contrainte appliquée durant l'analyse. Au fur et à mesure que la contrainte de compression augmente le rapport dichroïque croît pour atteindre 1,125, 1,07 et 1,055, pour une contrainte de 250 MPa, respectivement pour l'amylose, l'amylopectine et l'amidon de pomme de terre.

En ce qui concerne la bande à 990 cm^{-1} , qui fait référence aux verrous, le rapport dichroïque est inférieur à 1, ce qui traduit une orientation perpendiculaire à la déformation. Il est observé pour l'amylose une augmentation linéaire du rapport dichroïque, de 0,85 à 0,95, avec l'augmentation de la contrainte de 100 à 250 MPa. Dans le cas de l'amylopectine et de l'amidon de pomme de terre, ce rapport diminue légèrement lorsque la contrainte augmente, il vaut 0,95 et 0,94, respectivement, pour une contrainte de 100 MPa et il diminue linéairement jusqu'à 0,93 pour une contrainte de 250 MPa. Les trois compositions présentent le même rapport dichroïque, 0,93, pour la bande à 990 cm^{-1} lors d'une contrainte de 250 MPa.

Ces résultats traduisent une dépendance entre anisotropie de l'amorphe et déformation plastique. Plus la contrainte appliquée est élevée et plus les macromolécules s'orientent, quelle que soit la structure des chaînes, linéaire ou ramifiée. Cependant, l'amylose semble être plus prône à s'orienter sous l'effet de la contrainte que l'amylopectine.

En ce qui concerne les verrous, qui font référence aux hélices, il est observé pour l'amylose que cet ordre a tendance à se désorienter avec l'augmentation de la contrainte. Dans le cas de l'amylopectine et de l'amidon de pomme de terre, la contrainte a peu d'effet sur l'orientation des verrous.

Après cette première étude de l'effet d'une déformation en dessous T_g sur des films d'amylose, d'amylopectine et d'amidon de pomme de terre, nous nous sommes intéressés à l'effet d'une déformation au dessus de T_g . Les résultats obtenus sont présentés Figure V-3..

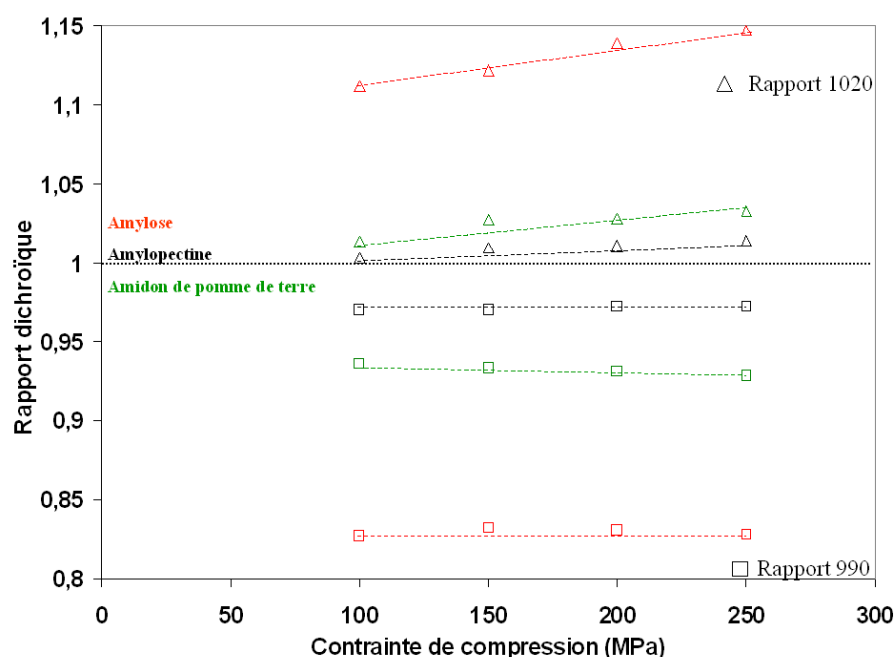


Figure V-3. : Evolution du rapport dichroïque pour les bandes 1020 (Δ) et 990 ($\square$) cm^{-1} en fonction de la contrainte pour des films d'amylose, d'amylopectine et d'amidon de pomme de terre à l'état caoutchoutique.

A l'état caoutchoutique, le rapport dichroïque concernant la bande à 1020 cm^{-1} , est égal à 1 pour l'amylopectine lors d'une contrainte de compression de 100 MPa, ce qui signifie que les macromolécules sont bien dans un état isotrope à l'état caoutchoutique. Dans le cas de l'amidon de pomme de terre et de l'amylose, ce rapport vaut 1,01 et 1,11, pour une contrainte de 100 MPa. Les trois compositions étudiées varient linéairement avec l'augmentation du

couple. Dans le cas de l'amylopectine et de l'amidon de pomme de terre, on observe pour une contrainte de 250 MPa un rapport de 1,01 et 1,03, ce qui traduit une très faible anisotropie des macromolécules. Dans le cas de l'amylose, ce rapport vaut 1,15, pour une contrainte de 250 MPa.

Le rapport dichroïque concernant la bande 990 cm^{-1} n'évolue pas avec l'augmentation du couple. Il vaut 0,83, 0,97 et 0,94 pour l'amylose, l'amylopectine et l'amidon de pomme de terre.

Comme observées à l'état vitreux, les chaînes linéaires d'amylose sont plus aptes à s'orienter sous l'effet d'une contrainte que les chaînes ramifiées de l'amylopectine. Lors d'une contrainte de 100 MPa les chaînes d'amylopectine sont isotropes à l'état caoutchoutique. Les verrous semblent plus enclins à se développer perpendiculairement aux chaînes lorsque la proportion d'amylose augmente. A l'état caoutchoutique, la contrainte n'a pas d'influence sur l'orientation des hélices, responsable des verrous.

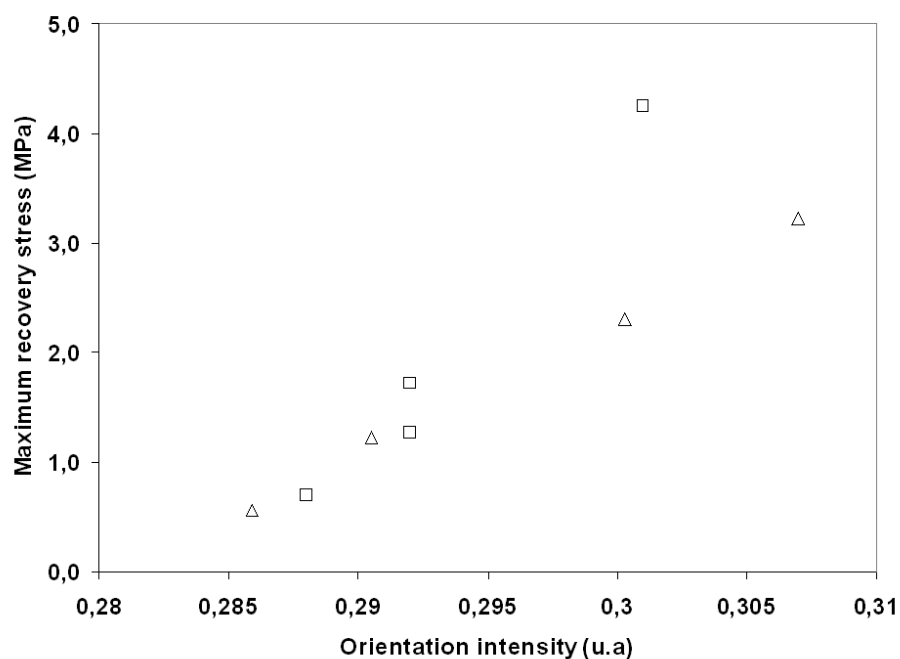
L'amylose est plus apte à l'orientation que l'amylopectine, cela est expliqué par sa structure linéaire qui permet l'enchevêtrement. Les verrous, lié aux hélices, sont observés perpendiculairement à l'orientation des chaînes. Ils sont plus influencés par la déformation à l'état vitreux qu'à l'état caoutchoutique.

Chapitre 6 : Influence de l'histoire thermomécanique sur la structure et les propriétés de mémoire de forme

Article :

Understanding the Mechanisms Involved in Shape Memory Starch: Effect of Deformation on Chains Orientation, Stress Recovery and Molecular Mobility

Soumis pour publication dans "Macromolecules" 2011



Understanding the mechanisms involved in shape memory starch : Effect of deformation on chains orientation, stress recovery and molecular mobility

Cyril Véchambre¹, Alain Buléon¹, Laurent Chaunier¹, Catherine Gauthier² and Denis

Lourdin^{1}*

¹ INRA, UR1268, Unité Biopolymères Interactions et Assemblages, 44300 Nantes (France)

Tel: +33 (0)2 40 67 51 47. Fax: +33 (0)2 40 67 50 43. E-mail: denis.lourdin@nantes.inra.fr

² Université de Lyon, Insa-Lyon, MATEIS CNRS UMR 5510, 69621 Villeurbanne (France)

Abstract

The effect of a deformation near and above the glass transition on the molecular orientation, the residual stress and the molecular mobility was studied on amorphous stimuli-responsive starch. It is shown that the recovery stress linked to the residual stress in the temporary shape, evolves linearly with the molecular orientation. Both events have their roots in the same phenomenon : the decrease of entropy linked to conformational changes. Increasing the deformation temperature is shown to decrease the macromolecular orientation and the residual stress. With the use of DMTA and DSC experiments we observe that increasing the deformation temperature leads to an increase of the glass transition explain by the decrease of the molecular mobility.

Keywords: DMTA; recovery stress; molecular orientation; stimuli-responsive material.

Introduction

Shape memory polymers (SMP) are stimuli responsive materials which have the property to recover their initial shape (permanent shape), after being programmed in a temporary one, when exposed to a stimulus like heat, humidity, pH, electric or magnetic field...¹ Among the numerous and high value applications of SMP, their potential use in the (bio)medical field, mainly for minimally invasive surgical devices has been extensively studied.² For this specific application the polymer must be biocompatible and resorbable. The ability of a polymer to respond to a stimulus results from both its intrinsic macromolecular structure and specific morphology which can be obtained during its processing by applying a well-controlled thermomechanical pathway. Such morphology usually consists of two types of domains with different molecular mobility. A first one with high transition temperature acts as a network and is responsible for the permanent shape. In the second type more flexible segments frozen below a transition temperature (T_{trans}) become flexible above this switching temperature, which can be glass transition (T_g). Heating the sample in its temporary shape above this switching temperature makes the material to recover its permanent shape.³ Different groups of shape memory polymers have been identified.⁴ In the case of thermoplastic SMP, the network is constituted by physical cross-links, as entanglements, and the flexible domains, referring to the amorphous chains.⁴

Starch is the major energy reserve of a wide variety of higher plants such as cereals, legumes and tubers. As an abundant and inexpensive renewable resource, it is increasingly processed to obtain biodegradable materials. Starch structure and processing has been extensively studied as well as the properties of the resulting thermoplastic material.⁵⁻⁷ It has been recently demonstrated that thermoplastic starch presents a shape memory triggered by its glass

transition temperature. Being plasticized by water, starch can be used to produce both humidity and temperature responsive materials.⁸⁻¹⁰ Starch is also biocompatible and resorbable, which makes it a potential candidate for application in the (bio)medical field.¹¹ In thermoplastic starch, shape memory effect is mostly due to the amorphous state, recrystallization, even partial, reducing its efficiency.⁹ At the macroscopic scale, the shape memory effect is related to stored stresses in the temporary shape and leading to specific birefringence.⁸ This stored stress, named “residual stress” results from the applied thermomechanical process and can be linked to different factors like for example the presence of thermal gradients or chains orientation.^{12,12bis} The measurement of residual stress can be achieved by thermomechanical trials named “recovery stress test”.¹³ It has been demonstrated that the shape recovery corresponds to the relaxation of this residual stress and leads to a loss of birefringence. The macromolecular orientation evidenced in the temporary shape disappears during relaxation above T_g.¹⁴

Although some specific morphology and mechanism responsible for starch shape memory effect have been proposed,¹⁴ the effect of the deformation on the molecular mobility has never been studied in starch based materials. Some studies^{15,16} reported that a deformation above T_g on amorphous polymer, induces a change in the molecular mobility and in consequence the glass transition of the considered material.

The purpose of the present paper is to investigate the effect of the deformation temperature on (i) macromolecular orientation and recovery stress and (ii) the glass transition and mechanical relaxations, associated with the chains mobility.

Experimental section

Raw material. Native potato starch was obtained from Roquette (Lestrem, France). The amylose/amylopectin ratio was equal to 23/77.

Extrusion. Starch was mixed with water prior to extrusion. The moisture content was set at 27% wet basis (wb). The mixture was extruded under usual conditions (T_{die} : 120°C; die pressure: 170 bars; torque: 20 Nm; SME: 422 J.g⁻¹) using a SCAMIA single-screw device (Rheoscam Type 20.11d, Crosne, France). Special care was taken to set a low screw speed (20 rpm) in order to avoid the macromolecular orientation due to flow at the extruder outlet. Samples were extruded as cylinders (cylindrical die : Ø 1mm). After flowing through the extruder die and stabilizing in closed vessel containing a saturated sodium bromide solution (NaBr, RH = 59% at 20°C) for 15 days in order to reach an equilibrium water content, the cylindrical samples had a diameter of approximately 2 mm. After sorption equilibrium, samples presented a final water content of 13% wb.

Water content and glass transition temperature. The water content was measured by thermogravimetry using a TGA2050 (TA Instruments, DE, USA). It was evaluated from the weight loss of approximately 10 mg sample maintained at 130 °C for 120 min. The glass transition temperature was determined by Differential Scanning Calorimetry (DSC) using a T.A. Q100 instrument (T.A. Instruments, DE, USA). The system was calibrated with Indium. Experiments were carried out on approximately 10 mg samples in sealed aluminum cells, to prevent loss of water during analysis. Two successive scans were run at 3 °C.min⁻¹ between 20 and 120 °C, separated by a cooling stage. The glass transition temperature was determined at the midpoint of the calorific capacity change during the second scan.

Wide Angle X-ray Scattering (WAXS). Two dimensional WAXS diagrams were recorded using a Bruker D8 X-ray diffractometer (Madison, WI, USA) equipped with a two-dimensional GADDS detector. The X-ray radiation Cu K α_1 (λ = 0.15405 nm), produced in a sealed tube at 40 kV and 40 mA, was selected and parallelized using a Göbel mirror parallel optics system and collimated to produce a 500 μ m beam diameter. WAXS diagrams were recorded in the transmission mode with specimens lying with their length parallel to the

vertical axis of the detector. Orientation was determined by azimuthal integration between 0.680 nm ($2\theta=13^\circ$) and 0.386 nm ($2\theta=23^\circ$) corresponding to the amorphous scattering band. During the recording time (20 min) dehydration was evaluated to less than 0.5% and had no effect on the results.

Mechanical properties. Stress-strain curves were acquired on a MTS Synergie 100 apparatus equipped with a 100 Newton load cell. In order to control the temperature, it was equipped with a home made device allowing to immerse the sample in a oil bath at the desired temperature. The deformation rate was set at $100 \text{ \%}.\text{min}^{-1}$. The duration of a test was about 1 minute. The unavoidable dehydration of the sample was evaluated at about 0.5% for 80°C and 90°C , and at 1% for 100°C and 115°C . Mechanical measurement was realized on 2 mm diameter samples. All trials were repeated 5 times.

Dynamical mechanical thermal analysis. A DMTA MKIV apparatus (Rheometrics Scientific, USA) was used in the tension mode at a frequency of 1 Hz with a deformation amplitude of 0.01%. This value is in the range of linear viscoelasticity, any deviation from this domain during heating was discarded and supposed to be the same for all samples tested. The heating rate was set at $3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Cylindrical samples, coated with a silicone-based hydrophobic grease to limit dehydration during experiments above room temperature, were used. The dehydration was approximately 0.3% at 60°C , 0.9% at 80°C , 1.8% at 100°C and 3% at 120°C . It has been previously shown that such a thin coating of grease has no effect on the thermomechanical properties.¹⁷

Recovery stress analysis. The recovery stress analysis was performed on the DMTA MKIV apparatus (Rheometrics Scientific, USA) using the mode “stress relaxation test”. Extruded cylinders deformed at various temperatures were clamped with the tension mode tools and could not recover their original shape during the test. The length was set and maintained at 10

mm. They were coated with a silicone-based hydrophobic grease to limit dehydration during experiments above room temperature. The heating rate was set at $8\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

Because dehydration cannot be completely avoided, values of mechanical properties need to be used with precaution. However, experiments on all deformed samples were performed under the same conditions allowing to assess the impact of the deformation conditions on the mechanical properties.

Figure 1 summarizes the thermomechanical stages applied to samples (extrusion, deformation and cooling), the characterization of their properties (stress-strain, T_g , orientation, recovery stress and mechanical relaxation) and the variables involved.

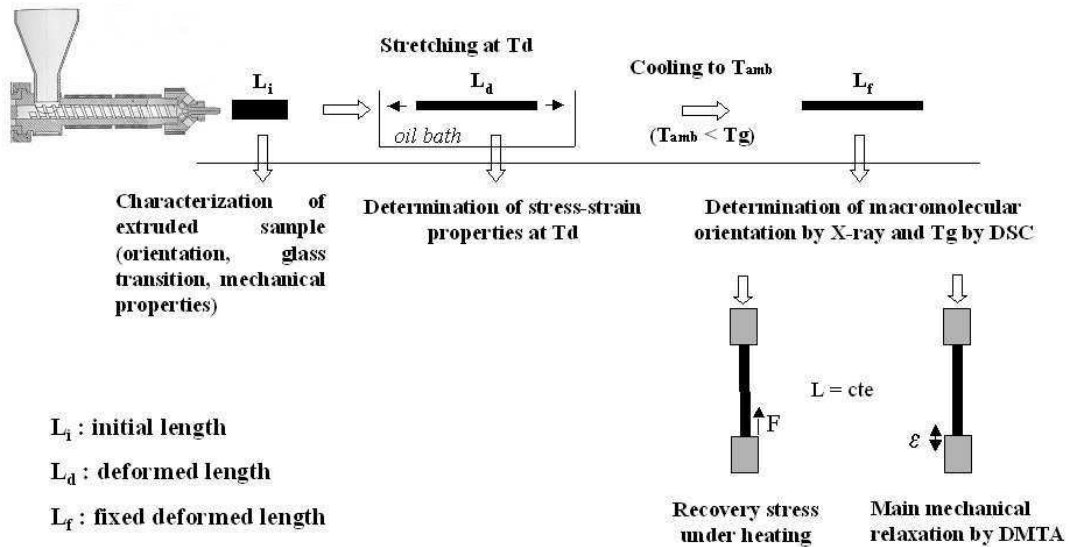


Figure 1. Schematic representation of the thermomechanical history applied to the different samples and the way they were characterized.

Results and Discussion

After extrusion, samples were stored in a closed vessel with a relative humidity, RH, of 59% and reach a stable water content at 13%. Their glass transition temperature is equal to 75°C.

Stress-strain curves performed at different temperatures are shown in Figure 2 and the key data are summarized in Table 1. The curve obtained at 25°C, below the glass transition, is characteristic of a thermoplastic material deformed in the vitreous state. The Young modulus is around 1 GPa and the tensile strength 27 MPa. The elongation at rupture measured at 8% shows a beginning of ductility. These data correspond to the classic mechanical behavior of vitreous starch as studied previously.¹⁷ As the temperature increases from 80 to 115 °C, the Young modulus decreases from 200 to 25 MPa and the tensile strength from 1.7 to 0.3 MPa. In the same time, the elongation raises from 52 to 85%. The mechanical behavior observed at 80 °C is different from those at 90, 100 and 115 °C. The curve obtained at 80 °C is characteristic from a polymer deformed at T_g, with a possible anelastic component. The curves obtained above T_g (90, 100 and 115 °C) and exhibiting no significant strain hardening show that the main phenomenon occurring at large strain can be attributed to disentanglement phenomena. VanSoest et al.¹⁸ observed in starch plasticized with glycerol (27%) and an intermediate water content (14%) that at high strain the comportment of starch is typical of rubber with strain hardening. In our case the non strain hardening observed can also be due to the dehydration favorising break of intermolecular bonds.

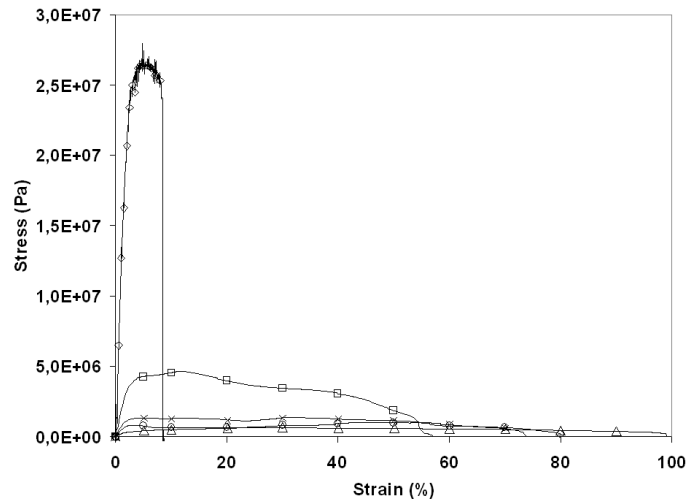


Figure 2. Stress-Strain curves for starch material obtained at different temperatures. $\diamond$:

25°C; $\square$: 80°C; $\times$: 90°C; $\circ$: 100°C and $\triangle$: 115°C.

Temperature of deformation °C	E MPa	σ_R MPa	ϵ_R %
25	1030±40	27.0±0.1	9±1
80	197±25	1.70±0.04	52±2
90	77±10	0.92±0.04	68±5
100	42±7	0.41±0.04	80±6
115	25±4	0.290±0.015	85±9

Table 1. Values of the Young modulus (E), tensile strength at rupture (σ_r) and elongation at rupture (ϵ_r) as a function of the temperature.

From these curves a common level of stretching, before the rupture, can be chosen for the preparation of “deformed samples” at the four temperature used (80, 90, 100 and 115 °C). This was set to a deformation ratio of 50%. Samples were then cooled at ambient temperature while maintaining the deformation. If the cooling rate is high enough, it could be expected that the orientation associated to entropic elasticity is frozen in the sample. For the following of the article, these samples are namely “deformed samples” and the temperature of deformation is “Td”.

(i) Macromolecular orientation and recovery stress

Macromolecular orientation was characterized by wide angle X-ray scattering, WAXS, for the different deformed samples.¹⁹ WAXS diagrams present no clear diffraction peak, but only a broad amorphous scattering band for all samples. The scattering maximum corresponds to a repeat distance of about 0.5 nm. This is usually considered to arise from the Van der Waals contacts of non-bonded atoms (VDW spacings).²⁰ Figure 3 represents the azimuthal integration of the scattering intensity between 0.680 and 0.386 nm for samples deformed at 80, 90, 100 and 115 °C. It exhibits periodic changes with the azimuthal angle which evidences the presence of orientation. A maximum intensity is observed at 90° and 270° for all samples, which shows that orientation is parallel to the stretching direction. Scattering intensity at this maximum depends on the deformation temperature. It decreases from 0.301 to 0.288 with increasing Td from 80 to 115 °C (Figure 3). The high value observed for Td = 80 °C may be linked to the entropic orientation and additional orientation induced by anelastic deformation. Such decrease of orientation with increasing deformation temperature has already been observed and was attributed to a higher ability of chains to reorganize rapidly at higher temperature between Td and Tg at the end of the stretching.¹⁴ This is not the case for semi-crystalline starch because of the stabilization of their structure by crystalline domains.²¹ For the non deformed sample, a weak residual orientation is observed. It is attributed to shearing of the melt during the extrusion process and conserved by cooling and dehydrated after flowing through the die (data not shown).

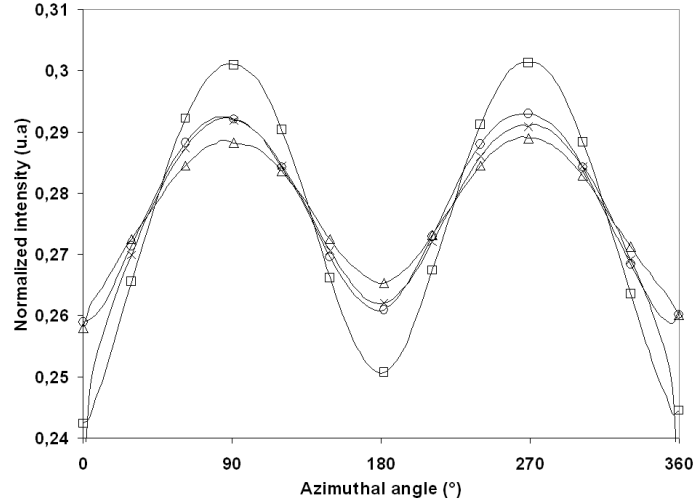


Figure 3. Orientation diagrams from WAXS spectra. Stretched at $\square$: 80°C; $\times$: 90°C; $\circ$: 100°C and $\triangle$: 115°C. Final deformation set at 50%.

Residual stresses were also investigated thanks to recovery stress measurements. The recovery stress is a method developed for shape memory materials in order to determine the internal stress stored in the material during the deformation step.²² Figure 4 represents the evolution of the recovery stress measured at a heating rate of 8 °C.min⁻¹ on the four deformed samples. The shape of the curves is similar for all samples. Recovery stress first decreases, due to thermal dilatation when heating the sample and reaches a minimum at a temperature depending on T_d. It ranges from 55 to 70 °C for samples deformed at 80 and 115 °C respectively. In the second part of the curves, which starts at 60 °C for the sample deformed at 80 °C, recovery stress increase almost linearly with temperature in the glass transition domain. The maximum recovery stress is reached at a temperature varying from 95 to 125 °C when T_d increases from 80 to 115 °C respectively.

The recovery stress is much higher for the sample deformed at 80 °C, 4.2 MPa, than for the others, and decreases with T_d down to 0.7 MPa for the sample deformed at 115 °C. Wong and Venkatraman²³ observed similar behavior on semi-crystalline PLLA films but with higher

recovery stress values varying between 5 and 30 MPa. At higher temperature ($>125\text{ }^{\circ}\text{C}$), after reached the maximum, the recovery stress decreases exponentially to a value close to zero. The decrease of the stress recovery, could be explained by either conformational changes of chains while maintaining them stretched, or the disentanglements of chains or the melting of paracrystalline domains, as evoked in a previous study.¹⁴ Unfortunately, it was not possible by WAXS or DSC to detect the presence of such very local structures which could constitute the physical cross-links required for the shape recovery. After the recovery stress measurement, macromolecular orientation was characterized again by WAXS measurements. No changes are observed compared to initial orientation, which demonstrates that macromolecular orientation is preserved during stress recovery experiments and that no slippage of chains occurs during the stress recovery experiment.

For the non deformed sample, very small stress is developed (35 kPa). This confirms that extruded samples retain a small amount of residual stress, fixed when cooling at the outlet of the extruder.

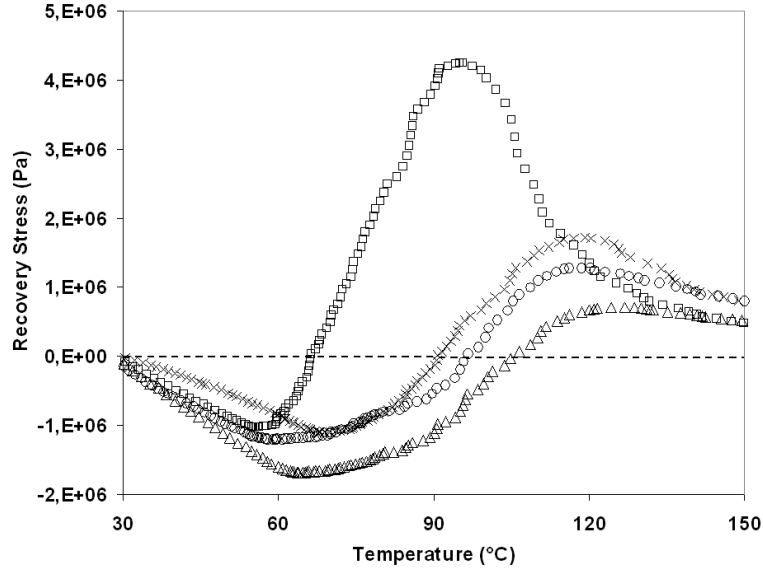


Figure 4. Evolution of the recovery stress for samples stretched at □ : 80°C; x : 90°C; ○ : 100°C and △ : 115°C. Final deformation set at 50% heating rate : 8 °C.min⁻¹.

The orientation of chains is usually investigated by chemists communities, and corresponds to a micro scale analysis while the measurement of internal stress is a macroscopic approach used by mechanics communities. Therefore, our multi-scale approach evidences a decrease of both orientation and recovery stress when increasing the deformation temperature. Both phenomena are associated to a decrease of entropy linked to conformational changes. Figure 5 shows the evolution of the maximum recovery stress with orientation intensity obtained, for samples described in this study and other samples deformed in similar conditions.

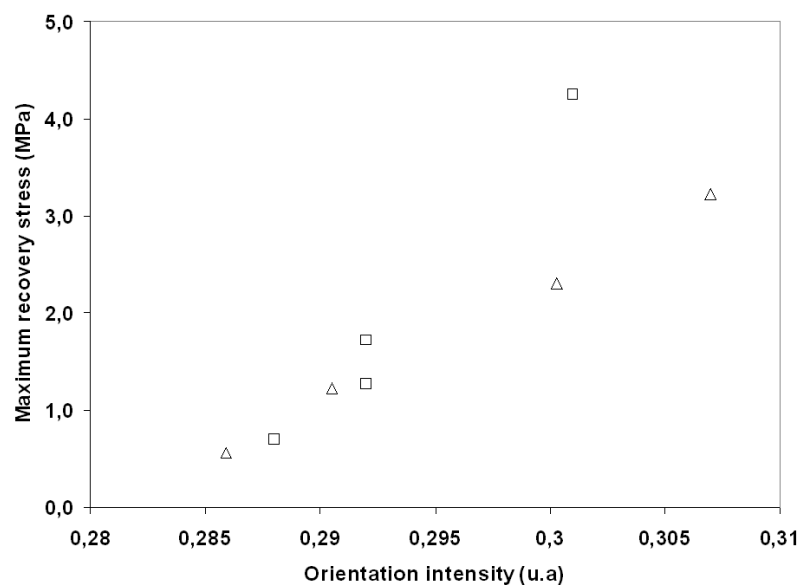


Figure 5. Evolution of the maximum recovery stress as a function of the orientation intensity for different deformation temperatures (□ : values presented in the publication; △ : values obtained in similar condition but non presented in the publication).

The maximum recovery stress increases almost linearly with increasing orientation, whatever the thermomechanical history. This means that the driving force for the starch shape memory is the behavior of oriented amorphous segments which act as « entropic springs » and become flexible above T_g .

Thus, optimization of the maximum recovery stress of starch materials could be done by controlling their macromolecular orientation through the temperature of deformation which seems to have a high impact on the level of orientation.

(ii) Glass transition and the mechanical relaxations, associated with the chains mobility

We demonstrate that residual stress induced by a deformation is linked to orientation of polymer chains. Different authors report that a deformation above the glass transition may

induce a modification in the molecular mobility.^{15,16} Shelby et al.¹⁵ observed a decrease of the molecular mobility for a polycarbonate (PC) when stretched above its glass transition and showed that it is induced by the increase of chains orientation. Diaz-Calleja et al.¹⁶ evidenced an increase of molecular mobility with increasing stretching for an aromatic polyester. In the case of cross-linked elastomers (SBR, NBR), Munch et al.²⁴ did not observed impact of the deformation above T_g on the chain mobility. These different results show that the effect of a deformation above T_g on the molecular mobility is not intrinsic to the amorphous state but seems to depend also on the molecular structure of the polymer.

In order to asses more closely the relationships between molecular mobility and residual stress, we used DMTA to study mechanical relaxation associated to molecular mobility. Figures 6a and 6b show the evolution of the storage modulus, E', and the phase angle, tan δ , for samples deformed at various T_d and a non deformed sample. Changes in E' as a function of the temperature follow the same trend for all samples with two steps: a first slow decrease of E' followed by a faster corresponding to the glassy/rubbery transition and leading to the α relaxation. For the non deformed sample, the second phenomenon starts at about 85 °C, which corresponds roughly to the glass transition temperature determined by DSC. For the deformed samples, this temperature increases from 98 to 115 °C, when T_d varies from 80 to 115 °C. This could be due to a loss of molecular mobility induced during the deformation of the specimen.

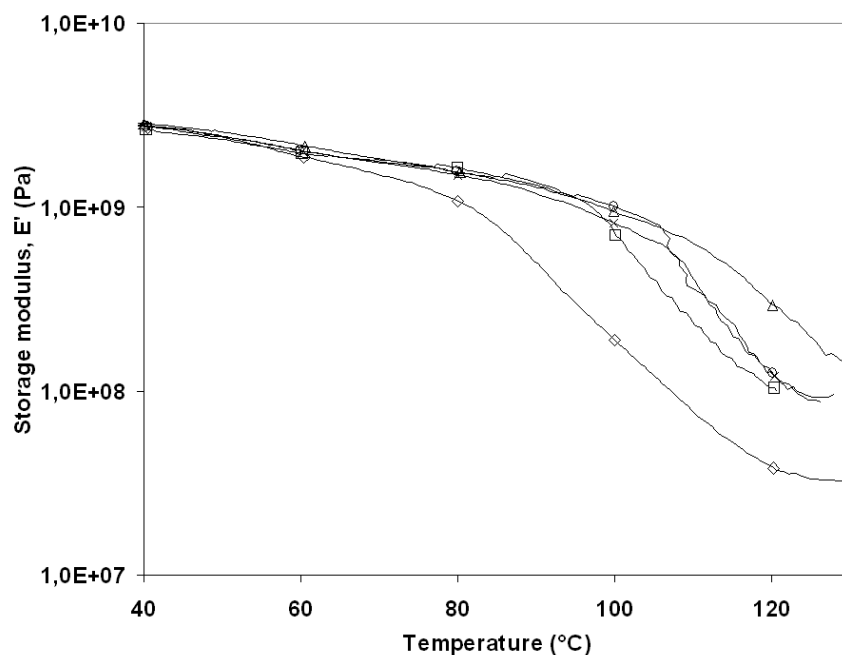


Figure 6a. Evolution of the storage modulus for ◇ : non stretched and stretched at □ : 80°C; × : 90°C; ○ : 100°C and △ : 115°C. Final deformation set at 50%, for a frequency of 1 Hz and a heating rate of 3°C/min.

In Figure 6b, the temperature corresponding to the maximum of the loss factor, attributed to the α relaxation, shifts from 115 °C for the non deformed sample to 130 °C for sample deformed at 115 °C. As for storage modulus, such behavior can be explained by a decrease of the molecular mobility induced by the deformation. By contrast, the amplitude of the maximum of $\tan \delta$ is not impacted by the deformation temperature. This confirms that no crystallization occurs.

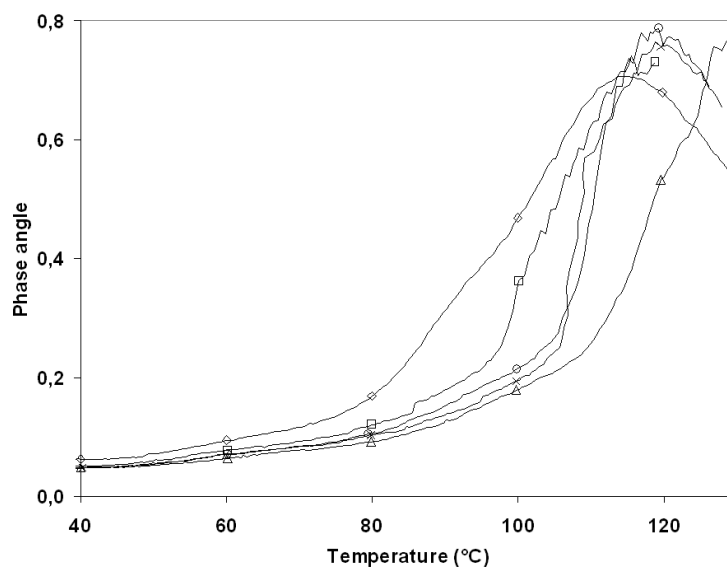


Figure 6b. Evolution of the loss factor for $\diamond$: non stretched and stretched at $\square$: 80°C; $\times$: 90°C; $\circ$: 100°C and $\triangle$: 115°C. Final deformation set at 50%, for a frequency of 1 Hz and a heating rate of 3°C/min.

A shoulder is visible for the non deformed sample and in a less extent for samples deformed at 80 and 90 °C. It shifts from 90 °C for the non deformed sample to 110 °C for the sample deformed at 90 °C but its origin remains uncertain. These measurements were completed by DSC analysis which is a key technique to study the glass transition associated to molecular mobility.

The use of sealed pans combined with very small empty volume allows to keep constant the water content of sample during the measurement.

Figure 7a shows a thermogram characteristic of a non deformed thermoplastic starch. In the first scan, an endothermic peak at about 50 °C is observed, characteristic of physical aging.²⁵ At higher temperature, the midpoint of the change in the calorific capacity at about 75 °C in the 1st and 2nd scan was assigned to the glass transition.

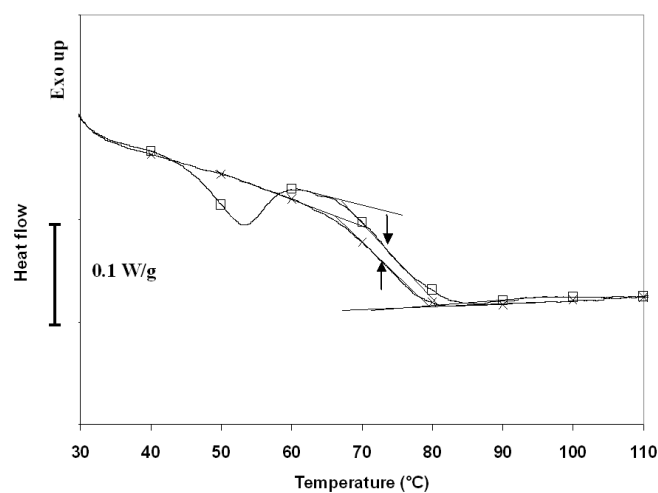


Figure 7a. DSC thermogram with two successive scans (1st : □; 2nd : ×) for the non deformed sample. The arrows indicate the glass transition.

Figure 7b shows the corresponding thermograms for the samples deformed at 90 °C and 115 °C. For both samples, the glass transition temperature determined from the first scan is higher than that drawn from the second scan at 85 instead of 80 °C. This result confirms the DMTA measurements showing that deformation induces an increase of the glass transition due to a decrease of the molecular mobility.

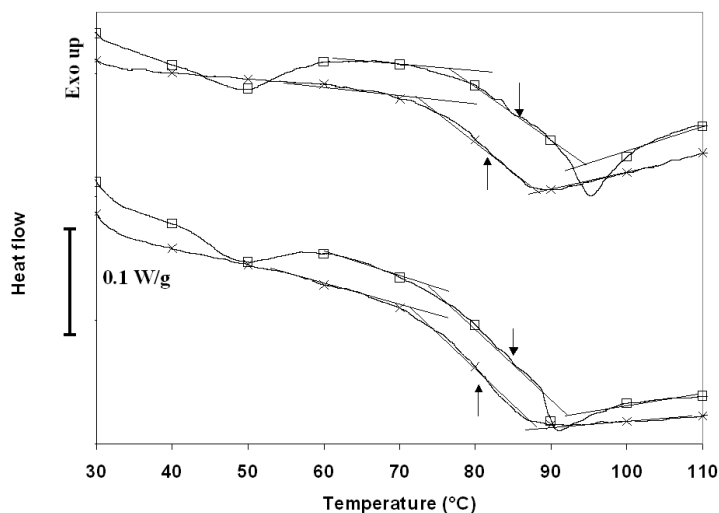


Figure 7b. DSC thermogram with two successive scans (1st : □; 2nd : x) for the two deformed sample at 90°C (top) and 115 °C (bottom). The arrows indicate the glass transition.

At the end of glass transition, an endothermic peak is observed at 95 and 90 °C on the first scan for the samples deformed at 90 and 115 °C, respectively. The origin of this event is still poorly known and under investigation. It could be due to i) physical aging of the constrained part of the sample (*i.e.* stretched segments), ii) shrinkage of the sample in the DSC pan due to the relaxation of the oriented phase^{26,27} or iii) disappearance of a secondary network formed during the drawing process as observed on PLA.²⁷

Both DMTA and DSC evidence that the stress induced by the deformation leads to a higher temperature for the maximum of recovery stress, the main mechanical relaxation and the calorimetric glass transition. Thus, optimization of the temperature of recovery for starch based materials could be done by controlling their deformation temperature.

The observation of a higher T_g suggests that the deformation in the rubbery state induces a decrease of the molecular mobility. No cristallinity is detected, neither by DMTA nor by WAXS. This allows to conclude that this change in mobility is not affected by cristallinity but

by the deformation. As it's proposed by Lee et al.²⁷ the deformation can produce a secondary network formed by nanometric crystals that stabilize the chains in their oriented state. The nanometric crystals would be at the root of the decrease of molecular mobility. As the temperature close to the deformation temperature the nanometric crystals melt. However, this remains hypothetical and complementary results are needed.

Conclusion

Extruded starch presents a general behavior similar to that of amorphous polymers. When the deformation temperature increases, the stress at break decreases while the elongation at break increases.

A multi-scale approach was used and showed that the residual stress, determined by a recovery stress test, is linked to chains orientation. Both decreases linearly when increasing the deformation temperature.

It was also found, using DMTA and DSC, that the deformation, above the glass transition temperature, induced a decrease of the mobility. It would be interesting to study separately the effect of residual stress and orientation in order to elucidate better the origin of this change in molecular mobility. The investigation of the endothermic peak, observed in DSC, could also bring interesting information about this modification of mobility.

Acknowledgements

This study was carried out with the support of the *French Environment and Energy Management Agency (ADEME)*, as well as the *INRA/CNRS CPDD programs*. The authors would like to thank R. Désirest, M. De Carvalho and B. Pontoire (*INRA, Nantes*) for extrusion, DSC and X-ray diffraction experiments as well as J.M. Chenal (*Mateis, INSA Lyon*) for helpful discussion.

References

- (1) Lendlein A.; Kelch S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2034-2057.
- (2) Lendlein A.; Langer R. *Science* **2002**, 296, 1673-1676.
- (3) Otsuka K.; Wyman C.M. In *Shape memory materials*, Cambridge Univ. Press, **1998**, chp 9, 203-218.
- (4) Liu C.; Qin H.; Mather P.T. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 1543-1558.
- (5) Buléon A.; Colonna P.; Planchot V.; Ball S. *Int. J. Biol. Macromol.* **1998**, 23, 85-112.
- (6) Colonna P.; Buléon A. In *Starch: characterization, properties and applications*, Bertolini, A. Eds.; CRC Press LLC, **2009**; chp 4.
- (7) DellaValle G.; Boche Y.; Colonna P.; Vergnes B. *Carbohydr. Polym.* **1995**, 28, 255-264.
- (8) Chaunier L.; Lourdin D. *Starch-Starke* **2009**, 61, 116-118.
- (9) Véchambre C.; Chaunier L.; Lourdin D. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, 295, 115-122.
- (10) Willett J. L. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, 764-772.
- (11) Desevaux C.; Dubreuil P.; Lenaerts V.; Girard C. *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, 63, 772-779.
- (12) Withers P.J.; Bhadeshia H.K.D.H. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **2001**, 17, 355-365.
- (12bis) Withers P.J.; Bhadeshia H.K.D.H. *Mater. Sci. Tech. Ser.* **2001**, 17, 366-375.
- (13) Tobushi H.; Hara H.; Yamada E.; Hayashi S. *Smart Mat. Struct.* **1996**, 5, 483-491.

- (14) Véchambre C.; Buléon A.; Chaunier L.; Jamme F.; Lourdin D. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9854-9858.
- (15) Shelby M.D.; Wilkes G.L. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, *36*, 2111-2128.
- (16) Diazcalleja R.; Riandle E.; Guzman J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1986**, *24*, 337-344.
- (17) Chanvrier H.; Colonna P.; DellaValle G.; Lourdin D. *Carbohydr. Polym.* **2004**, *59*, 109-119.
- (18) Vansoest J.J.G.; Dewit D.; Vliegthart J.F.G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 1927-1937.
- (19) Pick M.; Lovell R.; Windle A. H. *Polymer* **1980**, *21*, 1017-1024.
- (20) Miller R. L.; Boyer R. F.; Heijboer J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1984**, *22*, 2021-2041.
- (21) Duchesne C.; Kong X.; Brisson J.; Pézolet M.; Prud'homme R.E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8768-8773.
- (22) Tey S. J.; Huang W. M.; Sokolowski W.M. *Smart. Mat. Struct.* **2001**, *2*, 321-325.
- (23) Wong Y.S.; Venkatraman S.S. *Acta materiala* **2010**, *58*, 49-58.
- (24) Munch E.; Pelletier J.M.; Sixou B.; Vigier G. *Polymer* **2006**, *47*, 3477-3485.
- (25) Shogren R.L. *Carbohydr. Polym.* **1992**, *19*, 83-90.
- (26) Aou K.; Kang S.; Hsu S.L. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7730-7735.
- (27) Lee S. L.; Han J. I.; Jeong Y.G.; Kwon M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 25-28.

6.1. Résultats Complémentaires

Les travaux décrits ci-dessus nous ont permis de relier les contraintes résiduelles (échelle macroscopique) à l'orientation des chaînes, observée à une échelle plus locale (échelle microscopique). Il a été observé que l'augmentation de la température de déformation provoque la diminution de l'orientation et des contraintes internes dans le cas d'un amidon de pomme terre amorphe comprenant un ratio amylose / amylopectine de 23/77. Une relation linéaire a été observée entre le niveau d'orientation et le maximum de recouvrance de contrainte. Nous avons également montré par DSC et DMTA que la déformation en température de l'amidon provoque une diminution de la mobilité moléculaire. Une autre observation faite par analyse DSC a mis en évidence un pic endothermique à une température légèrement supérieure à celle de la transition vitreuse. Nous avons émis différentes hypothèses quant à l'origine de ce pic, tout en précisant que l'analyse était poursuivie pour les valider.

En complément de ces résultats, les travaux décrits ci-dessous portent d'une part sur l'effet de la composition en amylose et en amylopectine sur la recouvrance de contrainte, en lien avec l'orientation des chaînes, et d'autre part sur la détermination des mécanismes à la base du pic endothermique observé par DSC.

6.1.1. Rôle de l'amylose et de l'amylopectine sur la recouvrance de contrainte :

De façon similaire aux travaux complémentaires présentés Chapitre 4, l'effet du ratio amylose / amylopectine sur l'orientation des macromolécules et la recouvrance de contrainte a été évalué. Un amidon de maïs cireux, contenant 99% d'amylopectine ainsi qu'un amidon de pois riche en amylose, contenant 30% d'amylopectine, ont été utilisés. Des transitions vitreuses de 82°C et 72°C respectivement pour l'amidon de pois riche en amylose et l'amidon de maïs cireux ont été déterminées après stockage à 25°C pour une HR de 59%. L'amidon de pois riche en amylose extrudé présentant un caractère semi-cristallin nous avons également étudié l'influence de la cristallinité.

Dans un premier temps, l'orientation des chaînes a été caractérisée par WAXS dans les mêmes conditions que décrit ci-dessus, pour des échantillons présentant un ratio amylose / amylopectine différents. La Figure VI-1. présente l'évolution de l'intensité d'orientation en

fonction de l'angle azimutal pour l'amidon de pois riche en amylose (a) et l'amidon de maïs cireux (b) déformés à 15, 25 et 40° au dessus de la Tg.

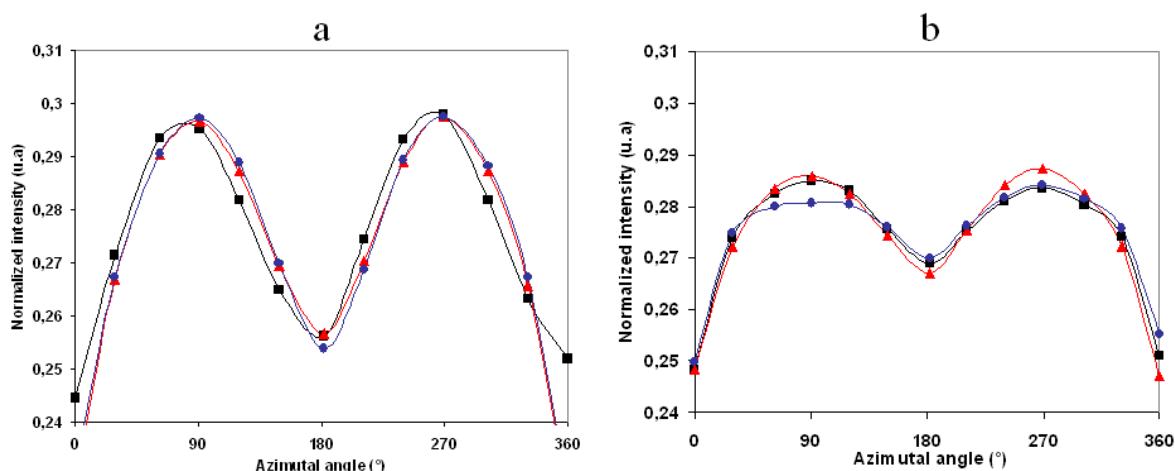


Figure VI-1. Représentation de l'intensité d'orientation en fonction de l'angle azimutal pour l'amidon de pois riche en amylose (a) et l'amidon de maïs cireux (b). ■ : $T_d = T_g + 15^\circ\text{C}$; ▲ : $T_d = T_g + 25^\circ\text{C}$; ● : $T_d = T_g + 40^\circ\text{C}$; pour $Dr = 50\%$.

L'amidon de pois riche en amylose (Figure VI-1.a), présente une intensité d'orientation constante, quelle que soit la température de déformation. L'intensité maximale (0,299 u.a., unité arbitraire) est observée à 90 et 270° ce qui traduit une orientation des chaînes parallèle à la déformation. La température de déformation n'a donc pas d'influence dans ce cas sur l'orientation des chaînes. La structure cristalline permet de maintenir l'orientation des chaînes mêmes dans le cas d'une mobilité élevée. Ce comportement est typique d'un polymère semi-cristallin (Duchesne et al 2002). Pour l'amidon de maïs cireux (Figure VI-1.b) l'intensité d'orientation est également constante en fonction de la température de déformation. Cependant, la valeur est plus faible (0,285 u.a.), ce qui traduit une faible orientation des chaînes d'amylopectine. Il est possible que l'intensité d'orientation ait atteint son maximum dès 50% de déformation pour les températures étudiées. La Figure VI-2. permet de mettre en évidence la différence d'orientation observée pour les différents amidons étudiés : l'amidon de pomme de terre, l'amidon de pois riche en amylose et l'amidon de maïs cireux, pour une température de déformation commune, $T_d = T_g + 15^\circ\text{C}$, ainsi qu'un taux de déformation commun, $Dr = 50\%$.

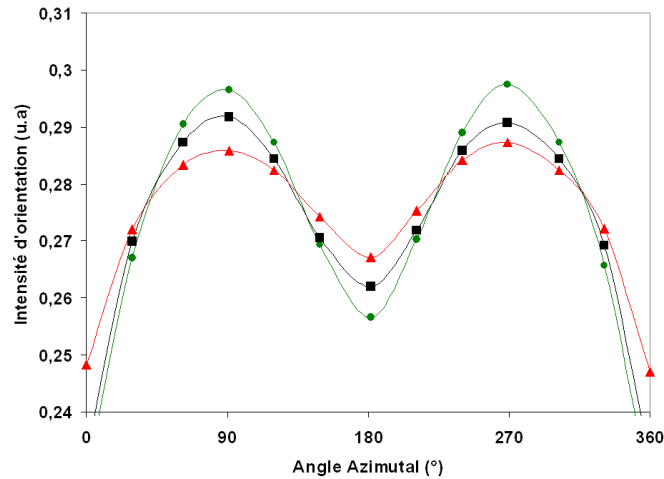


Figure VI-2. Représentation de l'intensité d'orientation en fonction de l'angle azimutal pour l'amidon de pois riche en amylose (●), l'amidon de pomme de terre (■) et l'amidon de maïs cireux (▲). $T_d = T_g + 15^\circ\text{C}$ et $Dr = 50\%$.

L'intensité d'orientation est la plus élevée pour l'amidon présentant le taux d'amylose le plus important, l'amidon de pois riche en amylose, alors que cette intensité d'orientation est la plus faible pour l'amidon présentant le plus faible taux d'amylose, l'amidon de maïs cireux. Cette analyse est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie InfraRouge ATR, les chaînes d'amylose sont plus aptes à s'orienter.

Une mesure de la recouvrance de contrainte, par DMTA a été réalisée sur les mêmes échantillons. La Figure VI-3. présente ainsi l'évolution de la recouvrance de contrainte en fonction de la température, lors d'un chauffage à $8^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

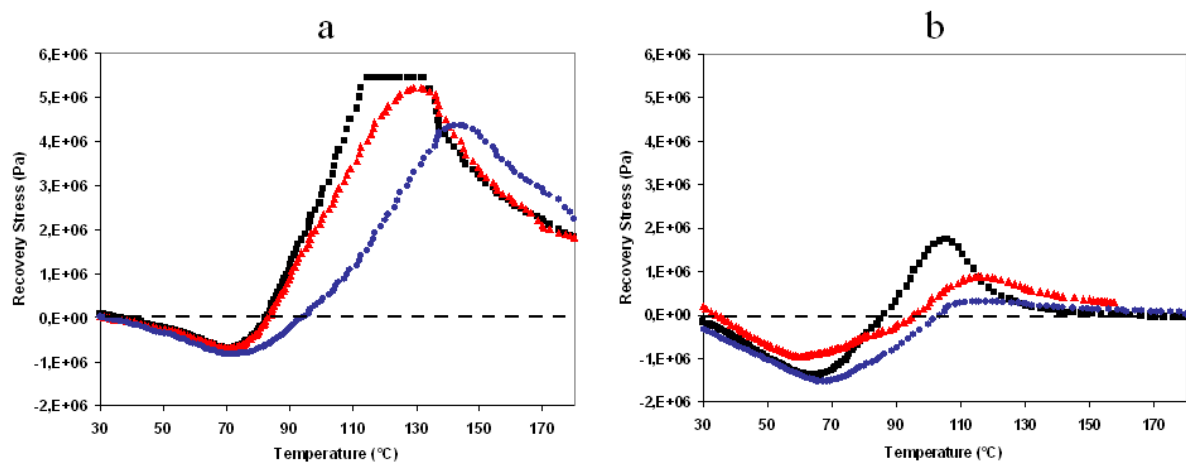


Figure VI-3. Evolution de la recouvrance de contrainte en fonction de la température pour l'amidon de pois riche en amylose (a) et l'amidon de maïs cireux (b). ■ : $T_d = T_g + 15^\circ\text{C}$; ▲ : $T_d = T_g + 25^\circ\text{C}$; ● : $T_d = T_g + 40^\circ\text{C}$; pour $Dr = 50\%$.

Le maximum de recouvrance de contrainte est remarquablement élevé pour l'amidon de pois riche en amylose déformé à $T_g+15^\circ\text{C}$ avec saturation du capteur de force. Ce maximum de contrainte atteint 5,2 et 4,5 MPa pour des températures de déformation de $T_g+25^\circ\text{C}$ et $T_g+40^\circ\text{C}$ (Figure VI-3.a). Dans le cas de l'amidon de maïs cireux, Figure V-3.(b), le maximum de recouvrance est égal à 1,8 et 0,3 MPa pour des températures de déformation de $T_g+15^\circ\text{C}$ et $T_g+40^\circ\text{C}$.

La grande différence observée entre l'amidon de pois riche en amylose et l'amidon de maïs cireux, du point de vue de l'orientation des chaînes et des contraintes résiduelles, semble être directement liée au rapport des deux macromolécules constituant l'amidon.

Pour l'amidon de pois riche en amylose et l'amidon de maïs cireux le maximum de recouvrance de contrainte semble ne pas dépendre de l'intensité d'orientation ainsi qu'il avait été observé dans le cas de l'amidon de pomme de terre (Figure VI-4.). Toutefois le groupe de points correspondant à l'amidon de maïs cireux, se situe dans de faibles valeurs de contraintes (< 2 MPa) et d'orientation ($= 0,285$), alors que le groupe de points correspondant à l'amidon de pois riche en amylose se situe dans de plus fortes valeurs de recouvrance (> 4 MPa) et d'orientation ($> 0,295$). Ces résultats mettent en évidence que c'est l'orientation macromoléculaire qui gouverne l'intensité du phénomène de recouvrance.

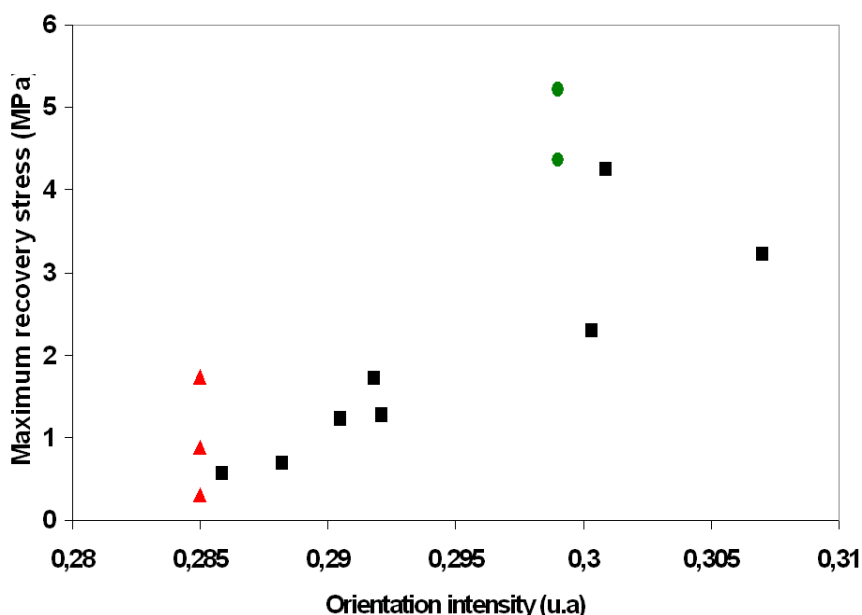


Figure VI-4. Evolution du maximum de recouvrance de contrainte en fonction du maximum de l'intensité d'orientation pour l'amidon de pois riche en amylose (●), l'amidon de maïs cireux (▲) et l'amidon de pomme de terre (■).

Amylose et amylopectine répondent différemment à la déformation. La structure linéaire de l'amylose lui permet de s'orienter et de stocker des contraintes plus élevées que l'amylopectine.

6.1.2. Mobilité moléculaire :

Dans l'article précédent, il a été montré que la déformation en température d'un amidon thermoplastique induit une modification de la mobilité moléculaire mesurée par DSC et DMTA. En DSC, la température de transition vitreuse au premier chauffage est plus élevée que celle détectée au cours du second chauffage. En DMTA, un décalage vers les plus hautes températures, de la chute de E' et du pic de relaxation principale, α , est mesuré. Ces résultats sont interprétés par une diminution de la mobilité moléculaire dans les matériaux déformés. Cette diminution de la mobilité lors d'une déformation au dessus de la transition vitreuse a déjà été décrite par Shelby et al. (1998, 2001) et Stoclet (2010) dans le cas de polymères synthétiques ou biosourcés.

Il est observé en DSC, en complément de ce décalage de T_g , un pic endothermique à une température légèrement supérieure à la T_g et qui n'est plus visible lors du second chauffage.

Nous avons émis trois hypothèses sur l'origine de ce pic :

- Le retrait de l'échantillon dans la capsule au passage de la T_g induit par la recouvrance de forme.
- Le vieillissement physique des chaînes contraintes, c'est à dire les macromolécules étirées (Aou et al. 2005 ; Lee et al. 2010).
- La disparition d'un réseau secondaire formé durant la déformation (Lee et al. 2010).

Pour vérifier la première hypothèse, nous avons réalisé des essais en bloquant l'échantillon dans la cellule, interdisant toute recouvrance de forme. Dans ces conditions, le pic est présent à la première chauffe de l'échantillon et disparaît lors du second chauffage (Figure VI-5.). L'hypothèse d'un mouvement de l'échantillon dans la cellule n'est donc pas validée.

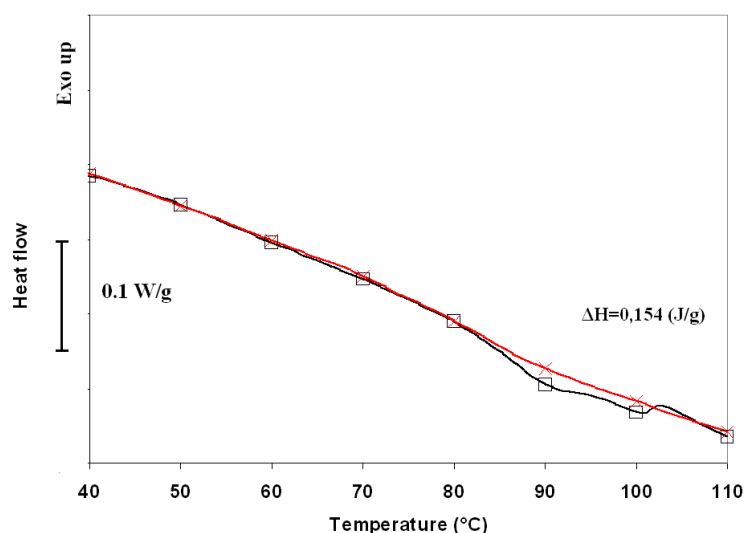


Figure VI-5. Thermogramme DSC d'un échantillon d'amidon de pomme de terre déformé à $T_d = T_g + 15^\circ\text{C}$ de $D_r = 50\%$ et maintenu durant l'essai. $\square$: 1^{er} passage, $\times$: 2^{ème} passage.

Pour ce qui concerne la seconde hypothèse, les travaux antérieurs menés sur le vieillissement physique de l'amidon (Shogren 1992; Borde et al. 2002) ont montré que le pic de relaxation structurale se manifestait généralement avant la T_g . Son amplitude est fonction de la durée de vieillissement et de la teneur en eau. Sa position en température, dépendant de la température de stockage, est généralement située 15°C au dessus de la température de vieillissement (Borde et al. 2002). Le pic endothermique qui se manifeste immédiatement au dessus de T_g pourrait être la conséquence d'un vieillissement spécifique aux macromolécules orientées. Pour vérifier cette hypothèse, des essais ont été réalisés, sur un échantillon déformé à $T_d = T_g + 15^\circ\text{C}$ et $D_r = 50\%$, juste après déformation et après un stockage de 168 heures dans une humidité relative de 59% et à 25°C (Figure VI-6.).

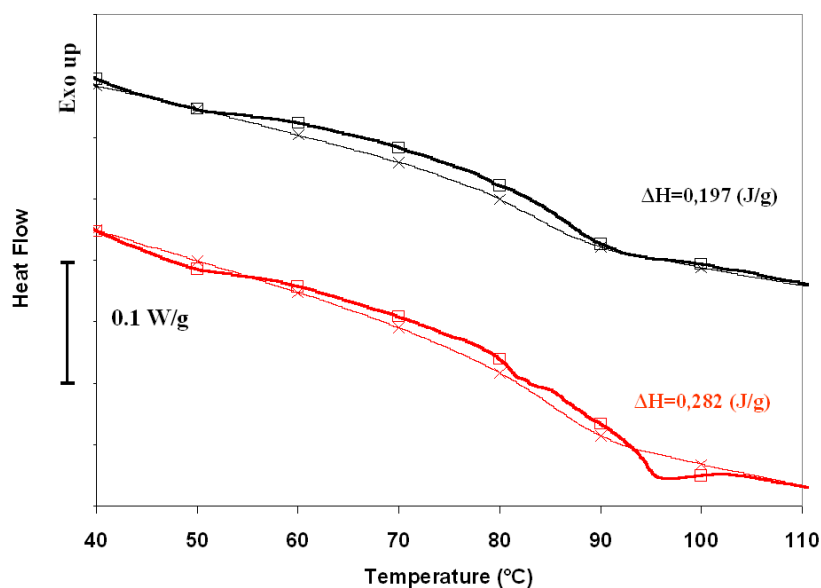


Figure VI-6. Evolution du flux de chaleur pour un échantillon juste après déformation (rouge) et après un stockage de 168h à HR=59% et 25°C (noir), □: 1^{er} passage, × : 2^{ème} passage.

Il est observé, Figure VI-6., une diminution de l'enthalpie de fusion du pic endothermique, de 0,282 à 0,197 J.g⁻¹ lorsque le temps de stockage augmente de 0 à 168 heures, respectivement. Cette évolution est inverse de ce qui est généralement observé pour un phénomène de vieillissement physique qui conduit à une augmentation de l'aire du pic. Ils nous semble que la diminution d'amplitude du pic endothermique soit liée à un processus de réorganisation au sein du matériau vitreux, induit par l'eau lors de la mise en équilibre de la teneur en eau.

La troisième hypothèse fait appel à la disparition d'un réseau secondaire, qui se formerait durant la déformation. Lee et al. (2010) observent un pic endothermique sur un échantillon de PLA déformé au dessus de T_g. Ils expliquent la présence de ce pic comme provenant de la fusion d'un réseau formé de cristaux de tailles nanométriques. Ces cristaux se formerait lors de la déformation au dessus de T_g. Bien que cette hypothèse semble probable, l'orientation des chaînes peut conduire à une forme cristalline spécifique pour certains polymères (Penel-Pierron et al 2001 ; Stoclet et al 2010), il ne nous a pas été possible de la valider. En effet, aux teneurs en eau étudiées, les diagrammes de RX sont mal définis et nous n'observons pas de différence significative.

Dans le cas de cette étude nous avons pu observer que la position en température de ce pic était influencée par la température de déformation (Figure 7b), son amplitude diminue lors d'un stockage prolongé (Figure VI-6.). Ces observations par DSC sur l'évolution du pic endothermique ont été complétées par de l'analyse thermomécanique. Nous nous sommes

plus particulièrement intéressé à la composante visqueuse (E''), plus apte à traduire la réponse de la partie amorphe. Pour une analyse plus fine, le pic observé en DSC étant peu intense, nous avons représenté E'' en échelle linéaire pour mieux rendre compte de pics potentiels non détectables en échelle logarithmique. Les échantillons analysés sont constitués d'amidon de pomme de terre amorphe, ils ont été déformés à différentes températures (T_g+5 , T_g+15 , T_g+25 et $T_g+40^\circ\text{C}$) à un taux de déformation, $Dr=50\%$. L'analyse thermomécanique a été réalisée 24 heures après déformation, laissant aux échantillons le temps de se rééquilibrer en teneur en eau sous $HR=59\%$. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure VI-7.. Un pic caractéristique, appelé 2nd pic, situé à une dizaine de degrés au dessus du pic associé à la transition vitreuse est observé pour les échantillons déformés. Dans le cas d'un échantillon non déformé, le pic associé à la T_g se situe à 84°C alors qu'il se situe à 93°C dans le cas des échantillons déformés. Parallèlement, la position du 2nd pic est influencée par la température de déformation, respectivement à 100, 108, 110 et 118°C pour des températures de déformation de 80, 90, 100 et 115°C (Figure VI-7.).

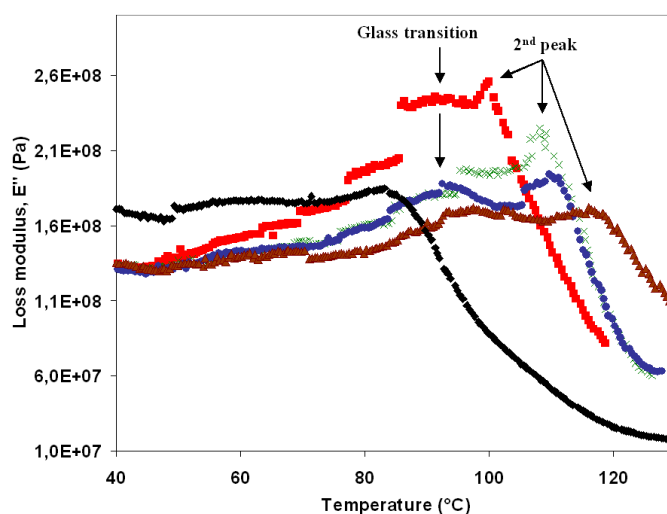


Figure VI-7. Représentation du module de perte, E'' , pour différentes températures de déformation. ♦: non déformé, ■: $T_d=T_g+5^\circ\text{C}$, ×: $T_d=T_g+15^\circ\text{C}$, ●: $T_d=T_g+25^\circ\text{C}$, ▲: $T_d=T_g+40^\circ\text{C}$; pour un taux de déformation, Dr , de 50%.

Bien qu'il semble que ce 2nd pic soit relié au pic endothermique observé en DSC, nous avons réalisé des essais en parallèle, de DSC et DMA. Nous avons pu voir que le pic endothermique est sensible à l'hydratation, les essais ont alors été réalisés sur des échantillons juste après déformation ($HR=59\%$, teneur en eau $\approx 12\%$) ainsi qu'après avoir été placés pendant 168 heures à une humidité relative de 75%, dans le but d'accélérer le processus de réorganisation à l'état vitreux. A cette humidité relative les échantillons contiennent environ 16% d'eau.

Dans le cas des échantillons placés pendant 168 heures dans HR=75%, il a été vérifié qu'ils conservent leurs forme temporaire. Aucune recouvrance de forme ni perte d'orientation (mesuré par WAXS), n'a lieu à ce taux d'humidité, les échantillons restent à l'état vitreux. La Figure VI-8. met en évidence l'effet de la réorganisation sur le flux de chaleur (DSC) et le module de perte (DMTA) pour des échantillons préalablement déformés de 50% à $T_d = T_g + 15^\circ\text{C}$.

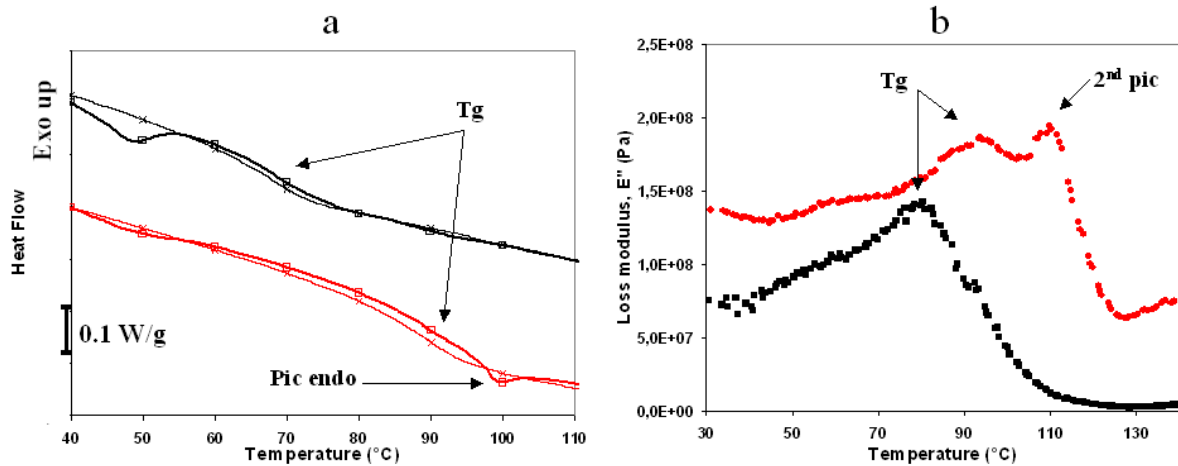


Figure VI-8. : Evolution du flux de chaleur (a) [$\square$: 1^{er} passage, $\times$: 2nd passage] et du module de perte (b) [rampe : $3^\circ\text{C}/\text{min}$; $f=1\text{Hz}$] pour un échantillon juste après déformation (rouge) et après un stockage de 168h dans HR=75% (noir).

L'échantillon analysé juste après déformation présente lors du premier scan de DSC une T_g de 90°C , qui s'abaisse à 86°C lors du second scan, et un pic endothermique à 98°C (enthalpie de fusion de $0,259 \text{ J.g}^{-1}$) qui disparaît lors du second scan (Figure VI-8a). Dans le cas de l'échantillon placé pendant 168 heures à HR=75%, la transition vitreuse est égale à 68°C et aucun pic endothermique n'est visible pour les deux scans (Figure VI-8.a). Les courbes de DMTA, Figure VI-8.(b), montrent un épaulement, caractéristique de la T_g aux environs de 95°C , suivi d'un pic appelé 2nd pic, situé à 110°C pour l'échantillon analysé juste après déformation. Dans le cas de l'échantillon placé durant 168 heures à HR=75% une diminution du pic associé à la T_g , qui se situe à 80°C , est observée mais aucun 2nd pic n'est détecté.

L'observation faite par DSC sur l'échantillon stocké pendant 168 heures (Figure VI-8(a)), c'est à dire aucune variation de la T_g entre le 1^{er} et 2nd passage et l'absence de pic endothermique à des températures supérieures permet de conclure que la diminution de mobilité moléculaire, mise en évidence par une augmentation de la T_g , semble être liée à la présence de ce pic endothermique.

Les pics observés en DSC et DMTA proviennent du même phénomène. Il est à l'origine de la diminution de mobilité moléculaire.

Après avoir mis en évidence que le pic endothermique, observé en DSC, et le pic thermomécanique, observé en DMTA, sont liés à la diminution de la mobilité moléculaire, nous avons cherché à comprendre leur origine commune. Un pic endothermique peut résulter de différents phénomènes, comme la fusion, l'évaporation ou bien le vieillissement physique. Etant donné les résultats obtenus et la méthode utilisée (capsule hermétique), la fusion d'un réseau secondaire qui se formerait durant la déformation semble être la plus probable. Nous avons observé que ce pic est sensible aux conditions temps-humidité de stockage, cela est difficilement compatible avec la disparition d'un réseau. Cependant il est probable que la réorganisation induite par l'hydratation provoque une modification de ce réseau secondaire si il est composé de liaisons hydrogène. En effet, les liaisons hydrogène sont très fragiles et facilement rompues par les molécules d'eau. L'explication la plus probable serait donc que la déformation induit la formation d'un réseau secondaire dans lequel les chaînes seraient stabilisées à l'état orienté par des liaisons hydrogène. Lors de l'hydratation d'un échantillon déformé, les molécules d'eau vont progressivement diffuser dans l'amidon, ce qui entraînera la rupture des liaisons hydrogène, à l'origine du réseau secondaire.

Pour appuyer cette hypothèse, nous avons étudié l'évolution de ce pic à différents temps de stockage. Ces essais ont été réalisés par DMTA. Des échantillons d'amidon de pomme de terre étirés de 50% à $T_g + 40^\circ\text{C}$ ont été placés dans une humidité relative de 75%. Dans ces conditions la teneur en eau de l'échantillon augmente (d'environ 12 à 16%) mais l'échantillon reste à l'état vitreux. Trois temps de stockage ont été étudiés, t_0 qui correspond à l'analyse juste après déformation, t_1 qui correspond à un temps de stockage de 48h et t_2 qui correspond à un temps de stockage de 72h. Les résultats obtenus sont présentés Figure VI-9., avec une représentation linéaire de E'' .

Au temps t_0 , le module de perte présente un épaulement aux environs de 100°C , associé à la T_g , ainsi qu'un 2nd pic à 120°C . A t_1 (48 heures) le pic associé à la T_g se déplace de 100 à 87°C , traduisant une plastification de l'amidon. En parallèle, la position du 2nd pic n'évolue pas mais son amplitude diminue. Au temps t_2 , il est observé une T_g de 90°C , comparable à celle obtenue au temps t_1 , alors que le 2nd pic, qui se situait à 120°C au temps t_1 , s'est décalé vers les plus basses températures pour atteindre 105°C .

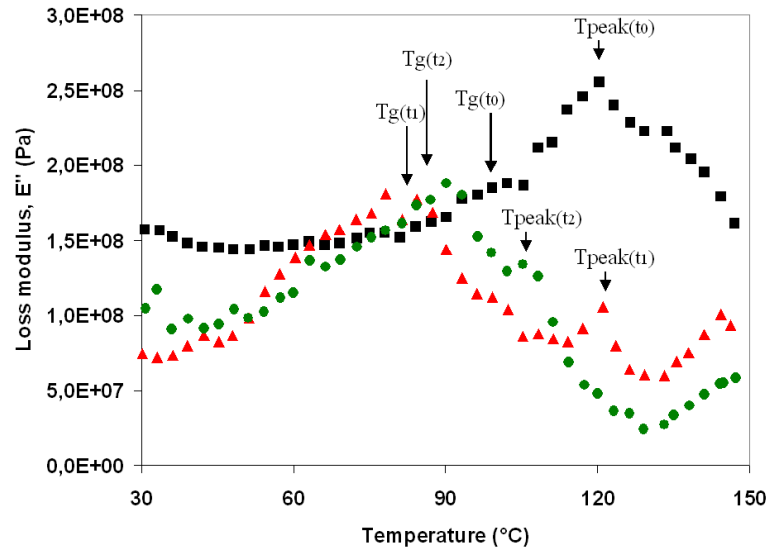


Figure VI-9. : Evolution du module de perte en fonction de la température pour différents temps de stockage dans HR=75%. ■: $t=0$, ▲: $t=48$ heures, ●: $t=72$ heures. Rampe : $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $f=1\text{Hz}$.

Ces résultats (Figure VI-9.) peuvent être expliqués de la manière suivante, en prenant en compte l'hypothèse de la formation d'un réseau secondaire :

Au cours du stockage, les molécules d'eau sont absorbées par la phase amorphe de l'amidon (diminution de T_g), provoquant la rupture de nombreuses liaisons hydrogène formées lors de la déformation, tout en en laissant suffisamment pour que le réseau secondaire subsiste (amplitude diminuée). Les molécules d'eau créent ensuite de nouvelles liaisons hydrogène, probablement moins énergétiques car formées dans un état plus proche de l'équilibre (diminution T_{fusion} du 2nd pic). Au cours du temps toutes les liaisons hydrogène impliquées dans la stabilisation des chaînes étirées, formées lors de la déformation, sont progressivement remplacées par ces nouvelles liaisons formées par les molécules d'eau, ce qui provoque une disparition du 2nd pic (Figure VI-8.b).

La déformation, au dessus de T_g , induit la formation d'un réseau secondaire, à l'origine de la modification de la mobilité moléculaire. Il semble que ce réseau provienne de la formation de liaisons hydrogène durant la déformation, elles permettent de stabiliser les chaînes étirées.

DISCUSSION GENERALE

Discussion générale

Cette discussion, qui porte sur les relations entre la structure de l'amidon et les propriétés de mémoire de forme, est organisée en quatre parties :

- (1) les différentes structures rencontrées dans l'amidon thermoplastique.
- (2) le comportement de ces structures en fonction de la température.
- (3) le comportement de ces structures en fonction de la température et de la déformation.
- (4) la description générale des mécanismes impliqués dans l'effet mémoire de forme pour un amidon thermoplastique.

Chaque partie est illustrée par un schéma synthétique afin de clarifier la discussion.

1 - Les différentes structures rencontrées dans l'amidon thermoplastique :

L'amidon extrudé, appelé aussi amidon thermoplastique, présente différents niveaux d'organisation dont l'importance relative est largement dépendante des conditions de transformation (température, teneur en eau, pression, cisaillement). Les conditions de transformation utilisées dans le cadre de ce travail ont été optimisées afin qu'il ne subsiste pas d'amidon natif dans les produits extrudés. Ainsi, les structures cristallines présentées ci-après résultent de processus de réorganisation plus ou moins rapides en sortie d'extrusion ou au cours du stockage. Différents niveaux d'organisation macromoléculaire peuvent être présents dans les mélanges amylose / amylopectine, dont le rapport dépend de l'origine botanique de l'amidon, après mise en forme. Ils sont représentés de façon schématique Figure VII-1.. A l'état amorphe, la structure linéaire de l'amylose semble plus encline à l'enchevêtrement. C'est généralement l'hypothèse qui est développée pour expliquer les meilleures propriétés mécaniques de l'amylose par rapport à l'amylopectine (Lourdin et al. 1995; VanSoest and Essers 1997). A l'opposé, les chaînes courtes de l'amylopectine seraient moins aptes à l'enchevêtrement. Au cours du Chapitre 5, nous avons montré qu'il existe une organisation locale constituée de fragments de double hélices, sans pour autant parvenir à savoir si elles impliquent l'amylose ou l'amylopectine. Ces double hélices dont la taille serait de l'ordre de quelques nanomètres pourraient être engagées dans les enchevêtrements de l'amylose (1). Des embryons de double hélices (2) peuvent être rencontrés à la périphérie de cristaux

d'amylose. Ces embryons de double hélices, souvent précurseurs des cristaux d'amylose, s'établissent entre chaînes d'amylose présentant une certaine régularité (Bayer and BaltaCalleja 2005). Au moment de l'orientation des chaînes d'amylose, il est envisageable que des embryons de double hélices se forment, si des cristaux d'amylose sont déjà présents. En ce qui concerne l'amylopectine, s'il a été clairement montré que les courtes chaînes pendantes d'amylopectine s'organisent en double hélices et qu'une organisation à grande distance (10-20 nm : dimension latérale des lamelles cristallines) est responsable de la formation de cristaux dans l'amidon natif (Gallant et al. 1997 ; Buléon et al. 2007), la persistance de certaines double hélices après une transformation thermomécanique, telle que l'extrusion, n'est pas impossible. Ces double hélices seraient sous forme de bâtonnets isolés d'une longueur de 4-6 nm (3).

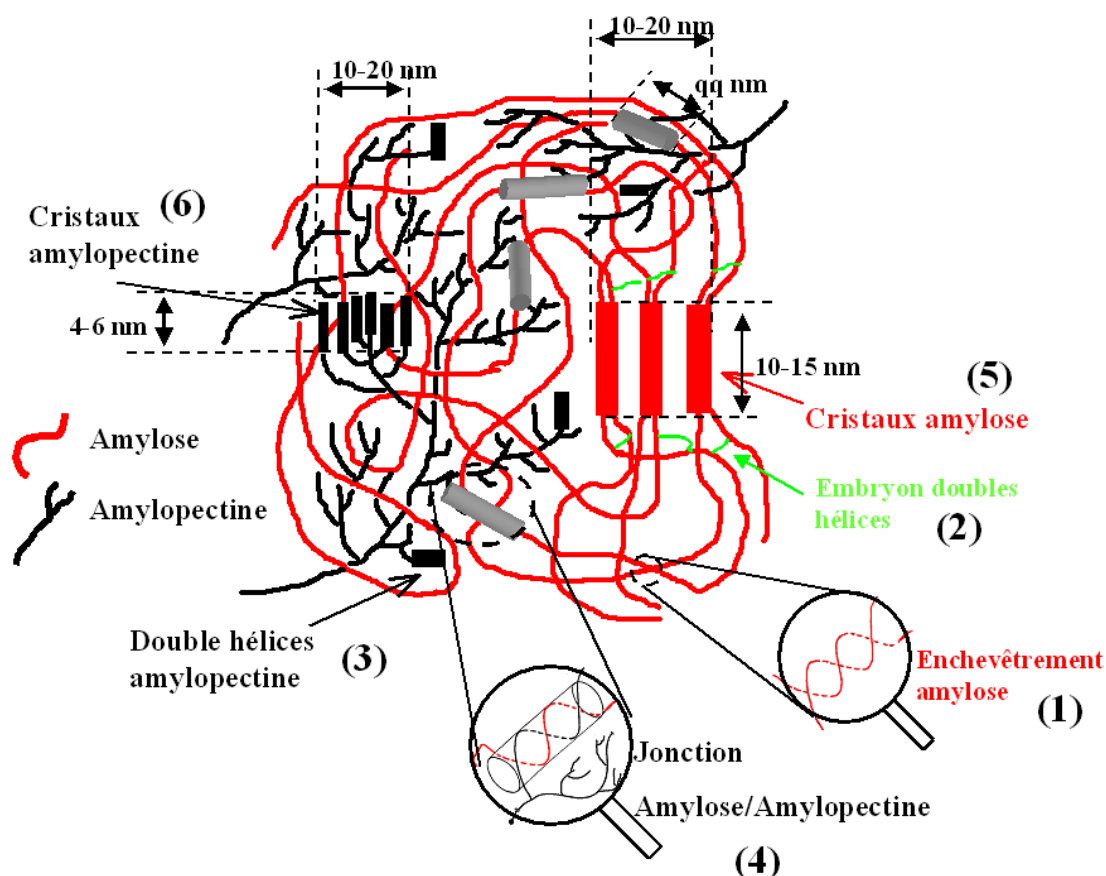


Figure VII-1. : Différentes structures rencontrées au sein de l'amidon thermoplastique.

Différentes études proposent une association de l'amylopectine et de l'amylose au sein du grain d'amidon natif (Jane et al. 1992 ; Kasemsuwan and Jane 1994) ainsi que dans des gels (Klucinec and Thompson 1999). Cette association résulterait d'un brin de simple hélice d'amylose et d'un brin d'amylopectine, formant ainsi une double hélice. Il semble que la

portée de cette zone de jonction (4) soit courte, de l'ordre de quelques nanomètres (gouvernée par les chaînes courtes de l'amylopectine). Bien que les travaux dont il est fait référence portent sur l'amidon natif et des gels, nous émettons l'hypothèse que cette zone de jonction puisse persister après transformation thermomécanique.

L'ensemble de ces structures dont les hélices semblent l'élément de base et dont la taille ne dépasse pas quelques nanomètres, constitue ce que l'on a appelé ordre local ou paracristallinité au cours de ce travail et qui fait référence aux verrous observés dans la structure des PMF. Bien que la microspectroscopie Infra-Rouge (Chapitre 5) ait clairement montré l'existence de ces hélices, l'élucidation de cet ordre local reste encore à faire.

L'organisation formée par ces structures 'locales' est dite amorphe car elle n'est pas détectée par les techniques conventionnelles de calorimétrie et d'analyse par rayons-X (WAXS). La diffusion des neutrons pourrait être informative à cette échelle, mais c'est une technique qui nécessite la deutération des molécules, ce qui n'est pas évident dans le cas de l'amidon. La phase amorphe qui est largement majoritaire, co-existe avec la phase cristalline. En effet, à une échelle supérieure, les doubles hélices (ou bâtonnets) s'organisent en cristaux d'une taille de l'ordre de 10-15 nm et 4-6 nm pour l'amylose (5) et l'amylopectine (6) (Leloup et al. 1991). Ces formes cristallines appelées B ou A (plus rarement) sont classiquement détectées et quantifiées par WAXS. Pour les différents amidons utilisés au cours de cette étude, et transformés à 100%, les zones cristallines présentes pour l'amidon de pomme de terre semi-cristallin et l'amidon de pois riche en amylose, sont donc dues à un phénomène de recristallisation appelée rétrogradation. La cinétique de rétrogradation est fonction du ratio amylose / amylopectine ainsi que des conditions de stockage (température / teneur en eau). Lors du phénomène de rétrogradation, il a été montré sur des gels que ce sont les chaînes d'amylose qui sont principalement responsables de la structure cristalline bien que des cristaux d'amylopectine soient également impliqués (Leloup et al. 1991).

2 - Comportement des structures en fonction de la température

La figure VII-2., schématise le comportement de la structure d'un amidon extrudé en fonction de la température. D'une façon générale la T_g marque l'augmentation de la mobilité des segments souples alors que la T_f marque la fusion des verrous.

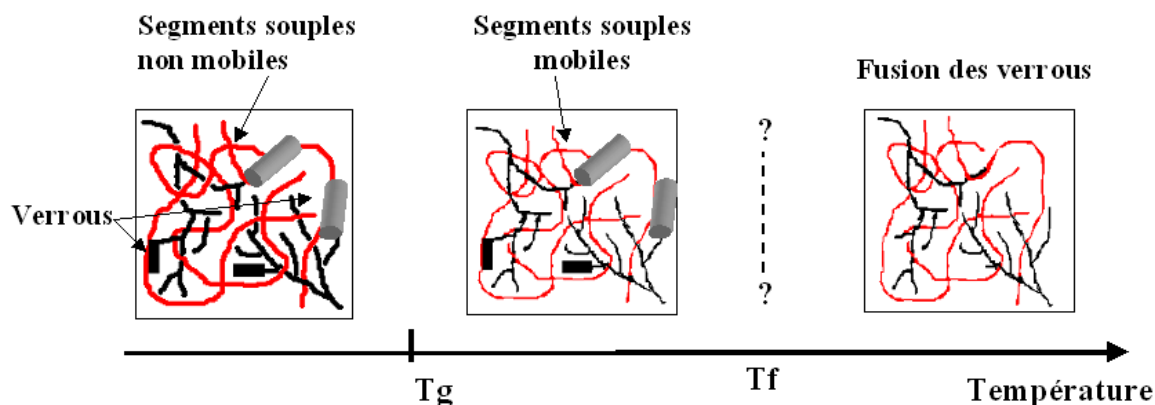


Figure VII-2. : Evolution de la structure d'un amidon extrudé avec la température.

Segments souples :

La transition vitreuse de l'amidon marque l'augmentation rapide de la mobilité moléculaire lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Elle concerne la phase amorphe de l'amidon et ses effets sur les propriétés physiques sont décrits en détails dans la partie travaux antérieurs de ce document. Comme de nombreux biopolymères plastifiés par l'eau, l'amidon peut franchir sa transition vitreuse par augmentation de sa teneur en eau. Si cette caractéristique est plutôt pénalisante pour de nombreuses applications dans le domaine non alimentaire, nous avons montré qu'elle pouvait être mise à profit pour déclencher l'effet mémoire de forme. Pour les différentes expérimentations menées au cours de ce travail, nous avons utilisé comme stimulus soit le chauffage soit l'hydratation. Du point de vue des mécanismes, nous considérons que le franchissement de la transition vitreuse par hydratation est équivalent au franchissement par chauffage. Pour simplifier la suite de la discussion, nous décrirons donc uniquement un franchissement par chauffage.

Au début de ce travail, nous avons assimilé la température de recouvrance « Tr » à la T_g de l'amidon isotrope. Les résultats ensuite obtenus, montrent clairement que lorsque les macromolécules sont orientées, la T_g de l'amidon est plus élevée et qu'un événement thermique (pic endothermique) situé juste au dessus de la T_g serait également impliqué dans l'effet mémoire de forme. Cet événement thermique détecté sur les matériaux contraints sera discuté un peu plus loin.

Verrous :

Dans le schéma classique de la mémoire de forme (cf. Figure I-2.), il y a une deuxième température caractéristique, située bien au dessus de la T_g , qui correspond à la disparition des verrous, notée « T_f ». Précédemment, nous avons proposé que dans l'amidon, ces verrous soient constitués d'ordres locaux associés aux hélices. Leur disparition pourrait correspondre à leur fusion ou leur désenchevêtrement. Les mesures de calorimétrie complétées par des essais de microcalorimétrie ne nous ont pas permis de mettre en évidence la disparition de ces structures qui pourrait avoir lieu à des températures relativement élevées, bien au dessus de 100°C. Il est possible que cette transition soit étalée sur un grand domaine de température et participe ainsi au bruit de fond de la ligne de base. Dans la publication « Novel Shape-Memory Materials Based on Potato Starch », il a été montré qu'un traitement aux environs de 180°C conduisait à une perte quasi totale des propriétés de recouvrance de forme dans le cas de l'amidon de pomme de terre. Il semble que cette température, T_f , soit fonction de la proportion amylose / amylopectine, la T_f tendant à augmenter avec le taux d'amylose. Toutefois ces résultats sont à considérer avec précaution car cette température est proche de la décomposition de l'amidon. A l'heure actuelle l'existence d'une telle transition reste une hypothèse à vérifier.

3 - Comportement des structures en fonction de la température et de la déformation :

La figure VII-3., synthétise l'évolution de la structure macromoléculaire d'un amidon extrudé lors d'une déformation en température.

A l'état initial (1), c'est-à-dire vitreux, l'amidon extrudé est amorphe, une légère anisotropie des chaînes est observée. Cette orientation « résiduelle » est due à l'écoulement de la matière fondue dans la filière de l'extrudeuse. Nous avons montré, grâce à la diffusion des RX, que lorsque le matériau est déformé au-dessus de sa température de transition vitreuse, les macromolécules, qui sont mobiles à l'état caoutchoutique, s'orientent dans le sens de la déformation (2). Lorsque la température de déformation augmente, il est observé une diminution progressive de l'orientation des chaînes (3), cela est expliqué par la possibilité qu'ont les chaînes de relaxer rapidement à ces températures (Figure VII-3.).

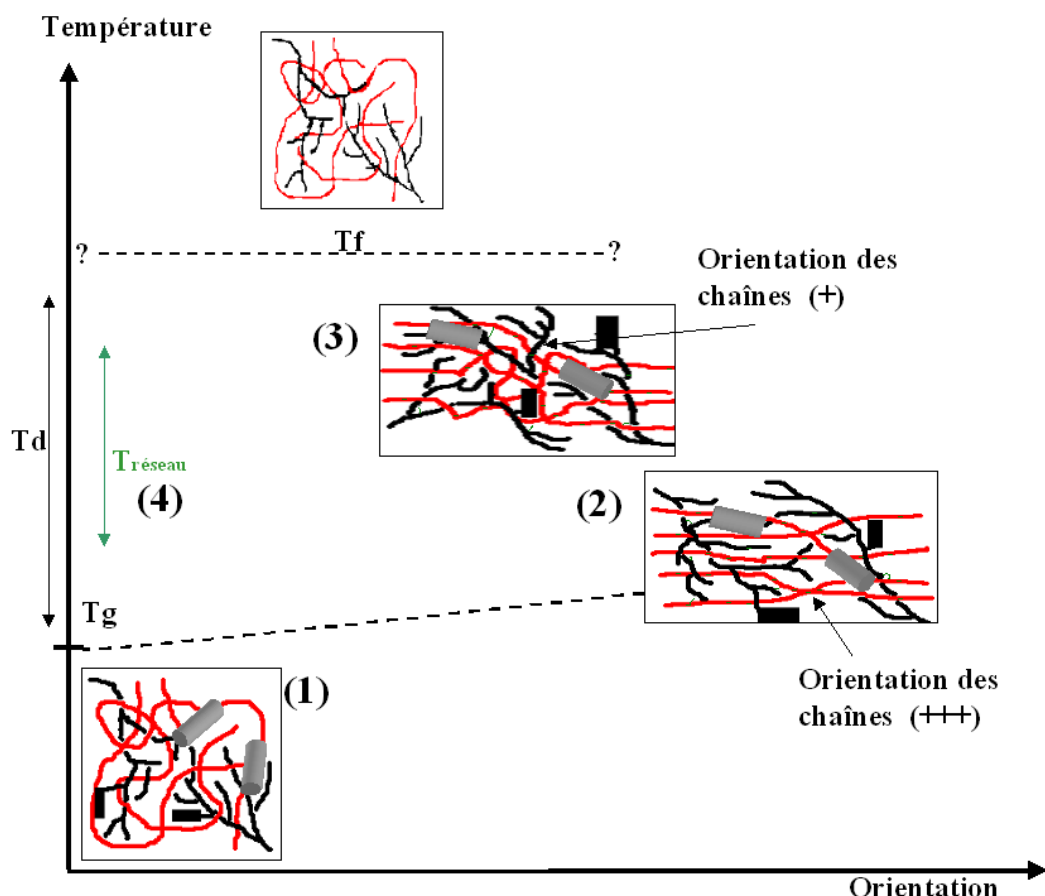


Figure VII-3. : Structure macromoléculaire d'un amidon à l'état amorphe lors d'une déformation au dessus T_g .

D'une façon générale, il est observé que les chaînes d'amylose sont plus aptes à s'orienter que les chaînes d'amylopectine. Ce comportement serait favorisé par la structure linéaire de l'amylose et sa capacité à s'étirer entre enchevêtrements.

Il est également observé des verrous, établis préférentiellement perpendiculairement aux segments souples. La déformation, au dessus de T_g , ne semble pas modifier ces verrous. Plus la proportion d'amylose est importante et plus l'orientation perpendiculaire, de ces verrous par rapport aux chaînes, est prononcée.

La DSC et la DMTA ont permis de mettre en évidence un nouveau phénomène sur les échantillons orientés, décrit Chapitre 6. D'une part, il y a clairement une augmentation de leur transition vitreuse après déformation et d'autre part, cette déformation donne lieu à l'apparition d'un pic endothermique juste au-dessus de la T_g , sur les thermogrammes de DSC. La température du maximum de ce pic augmente avec la température de déformation. L'augmentation de T_g serait due à une diminution de la mobilité moléculaire liée à la

présence d'un « réseau secondaire (4) » formé dans les échantillons orientés. La disparition de ce réseau secondaire au-dessus de T_g générerait l'endotherme observé en DSC et le second pic observé sur la composante visqueuse E'' en DMTA. La structure proposée pour ce réseau secondaire est schématisée sur la Figure VII-4.



Figure VII-4. : Formation du réseau secondaire lors d'une déformation au dessus T_g .

A l'état initial, Figure VII-4.(gauche), l'amidon présente un caractère amorphe avec des chaînes isotropes ainsi que des zones d'ordres (précédemment décrites). Lors de la déformation, au dessus de T_g , les chaînes adoptent des conformations étirées de plus haute énergie. Lors du refroidissement, la structure des macromolécules se fige, des liaisons hydrogène se forment et permettent de stabiliser cette structure hors équilibre (Figure VII-4.(droite)). Au vu du nombre de monomères impliqués, les liaisons hydrogène sont très nombreuses, principalement de type intermoléculaire. Elles forment un réseau secondaire dont l'énergie est en rapport avec les conformations des chaînes. Cette énergie dépend alors de la température à laquelle a été déformé le matériau. Pour qu'il y ait fusion de ce réseau secondaire, il est nécessaire de porter l'échantillon à une température proche de la température de déformation. Bernazzani et al. (2008) ont reporté l'existence de telles liaisons hydrogène entre chaînes. De manière générale, les liaisons hydrogène jouent un rôle important dans la stabilisation de la structure. La disparition de ce réseau secondaire lors du stockage, comme observé Chapitre 6, peut être expliquée par une rupture des liaisons hydrogène induite par l'absorption des molécules d'eau lors de la mise en équilibre avec une humidité relative plus élevée.

Lorsque l'amidon présente un caractère semi-cristallin avant déformation (1), comme le montre la Figure VII-5, l'intensité de l'orientation ne diminue pas lorsque la température de déformation augmente (2,3). Les cristaux stabiliseraient l'orientation tout en diminuant la mobilité moléculaire. On peut également faire l'hypothèse de la formation d'embryons de

doubles hélices, aux niveaux des cristaux d'amylose, lors de la déformation. Ces embryons, précurseurs de cristaux empêchent les chaînes de relaxer.

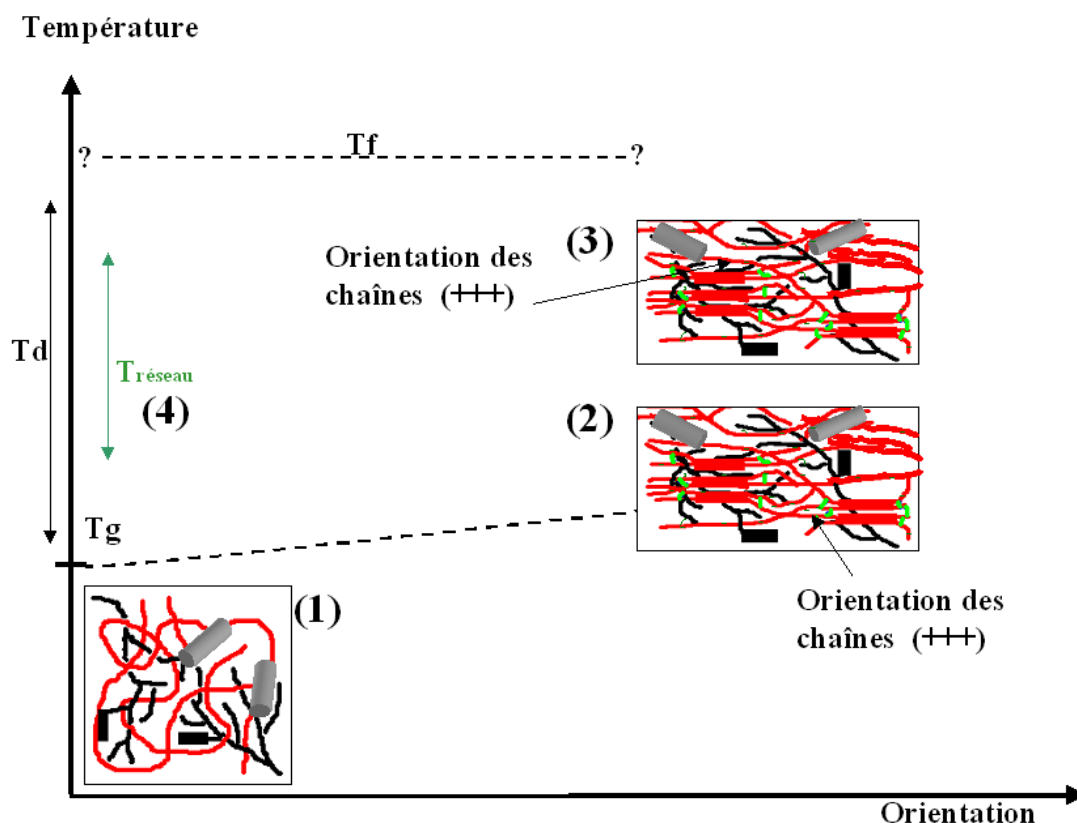


Figure VII-5. : Structure macromoléculaire d'un amidon à l'état semi-cristallin lors d'une déformation au dessus de T_g .

Dans les deux cas de figure, l'amidon amorphe et l'amidon semi cristallin, les verrous sont présents. Ils permettent aux domaines mobiles de s'orienter durablement sous l'effet de la déformation. La diminution de l'orientation aux températures élevées peut être due à la relaxation en compétition avec l'orientation, mais également à la disparition des verrous et au desenchèvement macromoléculaire comme en atteste la forme des courbes de traction aux grandes déformations obtenues aux températures élevées (Chapitre 6, Figure 2).

4 - Le cycle thermomécanique de l'amidon à mémoire forme :

La connaissance des structures présente dans l'amidon extrudé permet une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de l'effet mémoire de forme en repartant de la

description générale, présenté Chapitre 1. Cette représentation schématique adaptée à l'amidon est présentée figure VII-6..

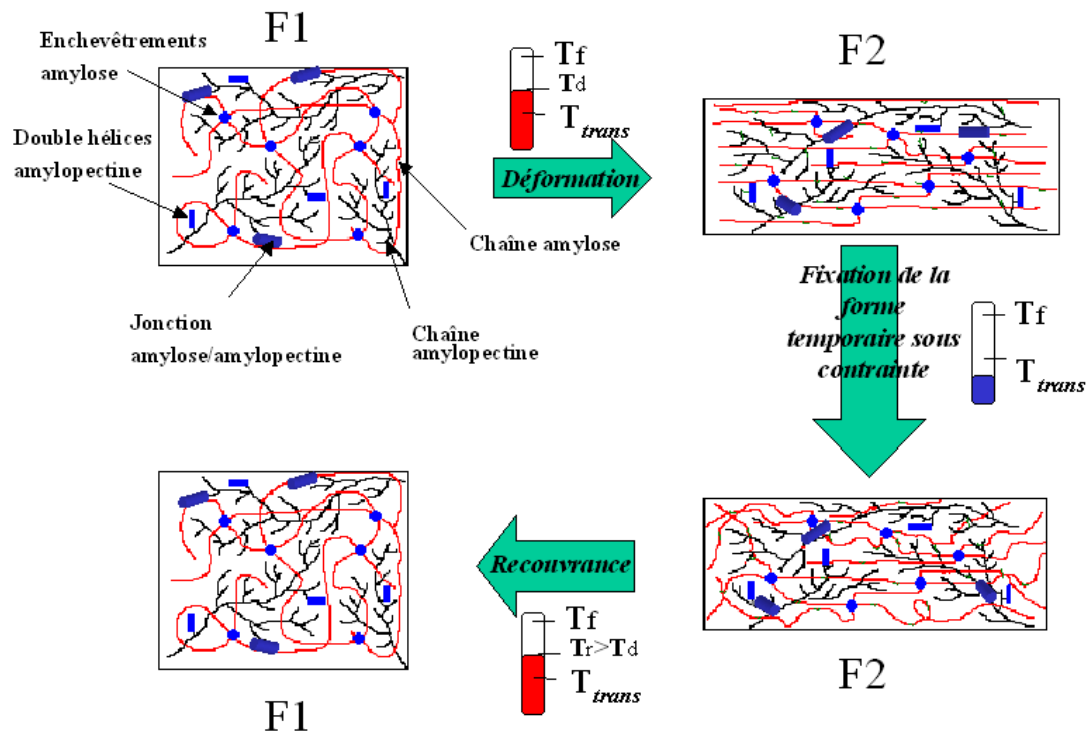


Figure VII-6. : Représentation schématique des mécanismes impliqués dans l'effet mémoire de forme pour un amidon thermoplastique amorphe.

Dans le cas d'un amidon thermoplastique amorphe (Figure VII-6.), la structure à l'état initial est composée de deux macromolécules, l'amylose et l'amylopectine. Les domaines mobiles du mélange sont constitués par les segments amorphes des deux macromolécules. Le mélange contient également des verrous. La présence simultanée de domaines mobiles et de verrous est à la base de l'effet mémoire de forme. Lorsque l'échantillon est porté au dessus d'une température T_{trans} , les chaînes s'orientent sous l'effet de la déformation. Cette température T_{trans} marque une certaine mobilité des chaînes, elle est comprise entre T_g et T_f , T_f marquant la fusion des verrous. La température à laquelle est effectuée la déformation, T_d , permet une orientation plus ou moins importante des chaînes. Les chaînes d'amylose présentent un degré d'orientation plus important que les chaînes d'amylopectine. Les verrous, constituées de double hélices, bloquent localement le développement de l'orientation. L'étude par microspectroscopie Infra-Rouge a montré que ces verrous s'établissaient préférentiellement perpendiculairement à l'orientation.

Après avoir atteint le taux de déformation souhaité, cette dernière est stoppée. Entre l'arrêt de la déformation et le franchissement de T_{trans} au cours du refroidissement, marquant la perte de mobilité, les chaînes, principalement d'amylose vont relaxer. Cette relaxation va être plus ou moins complète suivant la cinétique de refroidissement. Lorsque l'échantillon atteint l'état vitreux, la structure est alors figée et seules des mobilités locales peuvent être observées. Dans cette forme F2 la structure orientée est stabilisée sous forme d'un réseau secondaire par de nombreuses liaisons hydrogène. A l'état vitreux, l'échantillon est stable, toutefois si il est chauffé au dessus de T_{trans} alors la recouvrance de forme va être déclenchée. Cependant pour que la recouvrance de forme soit complète il va falloir que l'échantillon soit porté à une température, T_r , qui est supérieure à T_d pour qu'il y ait fusion du réseau secondaire. La recouvrance de forme est gouvernée par les segments souples orientés qui vont agir comme des ressorts, rappelés par les verrous. Dans sa forme F1 les chaînes retrouvent un état isotrope.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

Ce travail, dont le point de départ est un brevet descriptif du phénomène de mémoire de forme de l'amidon, avait pour objectif d'élucider les mécanismes moléculaires à l'origine de cet effet mémoire. L'intensité du phénomène a tout d'abord été évaluée à un niveau comparable à celui manifesté par les polymères synthétiques (plus de 90% de recouvrance de la forme initiale, pour une déformation jusqu'à 200%). En outre, l'amidon possède l'avantage de répondre à un double stimuli : l'humidité et la température. Dans le cas des polymères synthétiques, la mémoire de forme est attribuée à l'existence de deux types de domaines macromoléculaires, l'un permettant d'accompagner la déformation impliquant des segments souples et l'autre, constitué de verrous, qui permet un ancrage de la forme initiale. Ce modèle était le point de départ de notre étude mécanistique.

L'élucidation de l'organisation de la phase amorphe de l'amidon a été réalisée notamment par le développement de deux méthodes. Ainsi, des domaines orientés au sein de la phase amorphe de l'amidon ont été pour la première fois mis en évidence par diffusion des RX aux grands angles. La microspectroscopie Infra-Rouge sous faisceau synchrotron a été mise au point pour déterminer les conformations moléculaires sur des surfaces de l'ordre de $12 \times 12 \mu\text{m}^2$. Ainsi, l'orientation des macromolécules a été confirmée et des domaines impliquant des segments de chaînes en conformation d'hélices, ou de doubles hélices, ont également été détectés. Il a aussi été montré dans ce travail que l'amylose est plus apte à s'orienter que l'amylopectine. Cela est expliqué par la structure intrinsèque des deux macromolécules. En effet, bien qu'elles soient constituées du même monomère, l'amylose présente une structure linéaire, alors que l'amylopectine présente une structure ramifiée. La structure linéaire de l'amylose est plus propice aux enchevêtrements. Il est alors possible aux chaînes de s'orienter entre ces points d'enchevêtrements. Il a été observé que les verrous seraient constitués de double hélices. Ces doubles hélices sont probablement présentes dans l'enchevêtrement de l'amylose, dans les zones de jonction amylose / amylopectine, ainsi que dans certaines courtes chaînes pendantes d'amylopectine.

Le recoupement des données structurales (échelle microscopique) avec les données calorimétriques et thermomécaniques (échelle macroscopique) permet de fournir une analyse

multi-échelles des mécanismes. Il a été montré dans cette étude que les contraintes résiduelles observées en lumière polarisée à l'échelle macroscopique sont reliées à l'orientation des chaînes, plus particulièrement l'amylose, observée à l'échelle microscopique. Ces deux observations, contraintes résiduelles et orientation des chaînes, induisent une diminution d'entropie.

Parallèlement une modification de la température de transition vitreuse au cours de la déformation a été observée, ainsi que l'apparition d'une autre transition qui pourrait être due à la formation d'un réseau secondaire impliquant des liaisons hydrogène. L'augmentation de la transition vitreuse semble résulter de la formation de ce réseau secondaire.

Ces différents résultats nous ont permis d'adapter le modèle mécanistique de la mémoire de forme à l'amidon. En effet, à la différence des PMF dit thermoplastiques dont la recouvrance est déclenchée à leur transition vitreuse, il semble que pour l'amidon la recouvrance de forme ne se produirait pas à la T_g , mais à une température supérieure qui serait dépendante de l'histoire thermomécanique. Il est alors envisageable de pouvoir obtenir un amidon thermoplastique présentant plusieurs recouvrances de forme, chacune déclenchée à une température propre.

Bien que ce travail ait permis une avancée significative dans la compréhension des mécanismes à l'origine de l'effet mémoire de forme pour l'amidon thermoplastique, certaines zones d'ombre persistent :

Il a été montré par microspectroscopie InfraRouge que des verrous sont présents perpendiculairement à l'axe d'orientation des chaînes. Bien que des hypothèses aient été émises sur la formation et la structure de ces verrous il serait intéressant de poursuivre cette étude. Pour cela une amélioration de l'assignation des bandes InfraRouge dans la zone $980 - 1050 \text{ cm}^{-1}$ serait bénéfique.

Une analyse locale de l'amorphe par la Fonction de Distribution de Paire (PDF) pourrait également être utile. En effet, l'état cristallin est très bien décrit dans le cas de l'amidon natif, une descente progressive vers l'état amorphe (perte d'ordre sur longue distance, puis courte distance) avec analyse par neutrons et rayons-X aux grands et petits angles. Cette descente progressive vers l'état amorphe permettrait d'apporter des justifications sur l'origine des verrous, comme l'implication des doubles hélices sur de possibles enchevêtrements, zones paracristallines ou même de zones de type cristal liquide comme le proposent Waight et al. (2000).

Nous avons mis en évidence une modification de la mobilité moléculaire après traitement thermomécanique. Nous avons émis l'hypothèse d'un réseau secondaire formé de liaisons hydrogène. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de travailler avec un matériau deutéré (hydratation de l'amidon avec de l'eau lourde, D₂O). En effet, les liaisons responsables de ce réseau secondaire seraient alors plus énergétiques, ce qui devrait être observable sur l'enthalpie du pic de fusion en DSC.

ANNEXE

Annexe 1

Cette annexe a pour objet de mettre en évidence l'intérêt d'un montage ATR et de décrire les principales caractéristiques de celui utilisé au sein du laboratoire. Une deuxième partie permet de rappeler les principales notions de spectroscopie infrarouge et de montrer les capacités de cette technique.

A.1. Montage ATR

Le montage ATR (Attenuated Totale Reflectance), pour réflexion totale atténuée, est un accessoire particulièrement utile pour obtenir des spectres IR de différents échantillons qui ne peuvent être facilement examinés par la méthode de transmission comme des échantillons épais ou très absorbants. Au regard de l'échantillonnage c'est la technique la plus polyvalente, elle nécessite très peu, voire pas du tout, de préparation de l'échantillon. Un montage ATR est constitué d'un cristal (diamant, germanium, ...) sur lequel est déposé l'échantillon. Il est possible de travailler en multi-réflexions ou en réflexion unique. Le faisceau infrarouge traverse le cristal ATR (ayant un indice de réfraction élevé) puis pénètre l'échantillon (ayant un indice de réfraction plus faible). L'échantillon émet une onde appelée onde évanescente. C'est cette onde que récupère le détecteur. C'est une analyse de surface (quelques μm). L'échantillon est placé en contact étroit avec le cristal. Pour les échantillons solides, une enclume permet de maintenir l'échantillon au contact du cristal. Les spectres obtenus par ATR sont comparables aux spectres obtenus par transmission, seule l'intensité relative des pics change, comme l'atteste la Figure A-1..

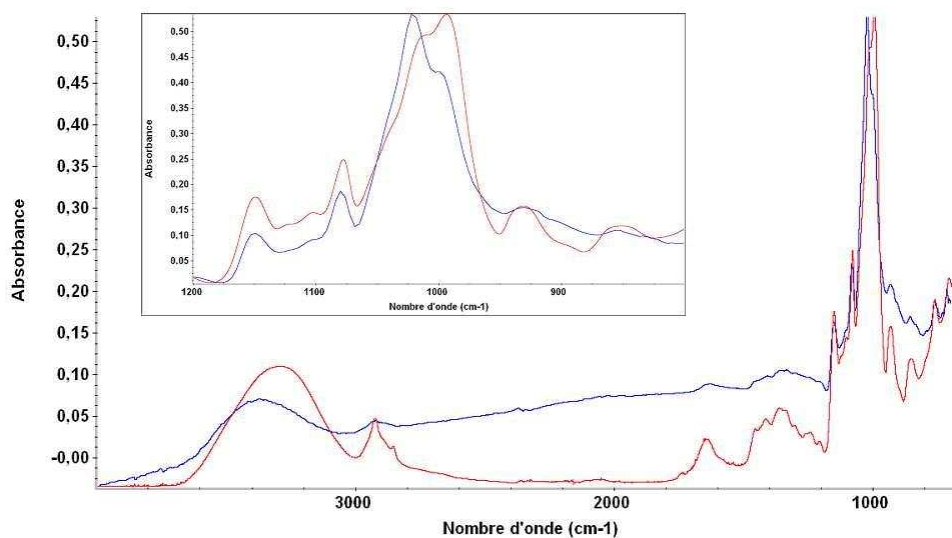


Figure A-1. : Spectre IR obtenu en réflexion diffuse, DR (Bleu), et réflexion totale atténuée, ATR (Rouge), pour un film d'amidon. En encadré la zone 1200-800cm⁻¹.

On peut observer, Figure A-1., pour les longueurs d'onde 1020 et 990 cm⁻¹ une modification de l'intensité relative des pics. Cette modification d'intensité relative est induite par l'évolution de l'intensité de l'onde évanescente en fonction de la longueur d'onde.

Au sein du laboratoire, l'étude a été réalisée sur un spectromètre Magma 550 (Nicolet, Billerica, USA). Ce spectromètre est équipé d'un détecteur MCT (Mercury-Cadmium-Telluride), refroidit par azote ainsi qu'un montage ATR de type « Golden Gate ». Ce montage dispose d'un cristal diamant où une seule réflexion opère à un angle d'incidence de 45°. Il est également équipé d'un filtre polariseur, de type ZnSe, permettant de sélectionner la composante parallèle ou perpendiculaire de l'onde InfraRouge. Les paramètres d'analyses fixés sont :

Fenêtre d'analyse 4000-650 cm⁻¹ ; ouverture : 69 ; vitesse : 3,1647 ; gain : 1 ; résolution : 2 cm⁻¹ ; nombre de scan : 20 ; background : cellule vide.

Le maintien de l'échantillon est obtenu grâce à un système de type enclume constitué d'un saphir, la dureté du saphir permet de transmettre la contrainte uniquement au substrat étudié. Une clé dynamométrique permet d'obtenir un couple de serrage reproductible pour chaque analyse. Un abaque lie ce couple de serrage, variant entre 40 cN.m et 100 cN.m, à une contrainte de compression. Il établit qu'un couple de 1 cN.m équivaut à une contrainte de compression de 25 bars soit 2,5 MPa.

Les essais ont été réalisés sur des films d'amidon à l'état vitreux et à l'état caoutchoutique. L'état caoutchoutique est obtenu en stockant les échantillons dans une humidité relative de 100%, ils présentent alors une teneur en eau d'environ 26%. Lors de l'application de la contrainte, nous ne pouvons pas mesurer la déformation imposée à l'échantillon. Cependant, grâce à des essais de compression réalisés sur des pastilles à l'état vitreux ainsi qu'à l'état caoutchoutique, il nous a été possible d'estimer la déformation subie par les films durant les essais de spectroscopie InfraRouge ATR. Ces essais de compressions ont été réalisés sur un amidon de pomme de terre. A l'état vitreux pour une contrainte de compression variant de 100 à 250 MPa l'échantillon présente une déformation de 10-15% et 20-30%, respectivement. A l'état caoutchoutique, pour une contrainte de compression de 250 MPa l'échantillon présente une déformation d'environ 100-150%.

A.2. Notion de spectroscopie InfraRouge

A.2.1 Le rayonnement infrarouge :

La lumière a d'abord été considérée comme une onde par Christian Huygens au XVII^e siècle puis, en 1900, Max Planck formula la théorie des quanta selon laquelle la lumière est constituée de corpuscules appelés photons dont l'énergie est quantifiée. Ces deux approches, ondulatoire et corpusculaire, furent réunies en 1905 par Albert Einstein sous le principe de la dualité onde-corpuscule.

L'énergie d'un photon E (J) est donnée par la relation (Equation A-1.) :

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \left(\frac{c}{\lambda} \right) = h \cdot c \bar{\nu} \quad \text{Equation A-1.}$$

où h est la constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s) et ν (s^{-1}) la fréquence du rayonnement.

La longueur d'onde λ (m) et le nombre d'onde $\bar{\nu}$ (m^{-1}) sont deux autres grandeurs permettant de caractériser la lumière et reliées à la fréquence ν par la célérité c ($2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹).

Le spectre électromagnétique, représenté sur la Figure A-2., est la décomposition du rayonnement électromagnétique en domaine suivant les valeurs que prennent les grandeurs définies précédemment. Par ordre d'énergie croissante, nous trouvons les ondes radios,

les micro-ondes, l'infrarouge, le visible, l'ultraviolet, les rayons X et les rayons γ . Sont également associées à ces domaines spectraux diverses techniques de spectroscopies mettant en jeu différents phénomènes intervenant dans les molécules étudiées.

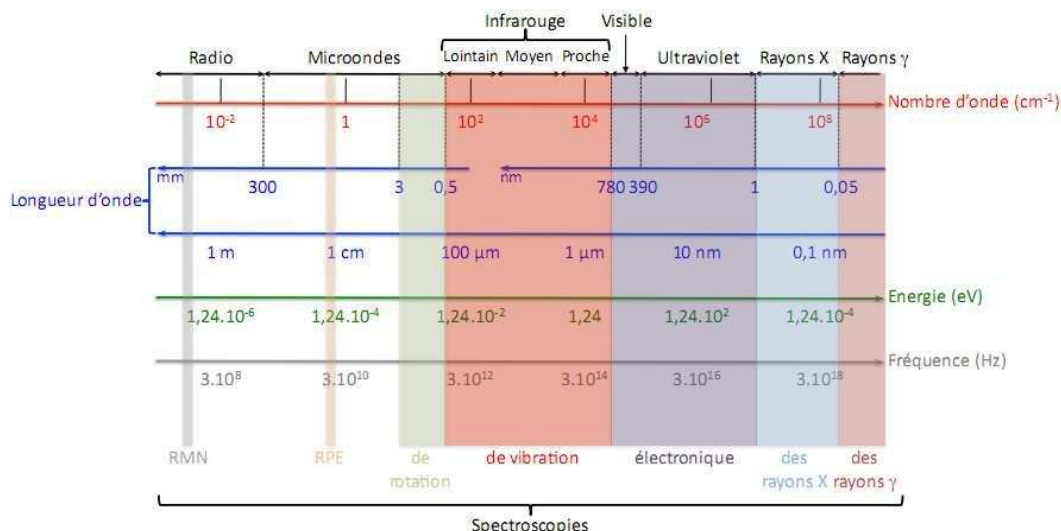


Figure A-2. : Domaines du spectre électromagnétique et spectroscopies associées (Poiblan and Crasnier 2006).

Le moyen infrarouge, domaine spectral qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse, est une région particulièrement intéressante pour la caractérisation d'échantillons biologiques puisque la spectroscopie correspondante regroupe toutes les bandes vibrationnelles des composés organiques. Comme nous avons pu le voir dans ce manuscrit et comme nous le démontrerons dans le paragraphe suivant, l'analyse dans la gamme du moyen infrarouge permet une identification chimique de la matière.

A.2.2 L'interaction lumière infrarouge/matière :

Avant de présenter la spectroscopie infrarouge, il est nécessaire de définir quelques variables moléculaires.

Lorsque dans une molécule le centre de gravité des charges négatives (issues des électrons) ne coïncide pas avec le centre de gravité des charges positives (issues des noyaux), il apparaît un dipôle électrostatique. La grandeur caractérisant ce dipôle est le moment dipolaire que j'appellerai, p . Dans le cas d'une liaison entre deux atomes différents, ce moment mesure l'intensité de la polarisation de la liaison et sa formule est (Equation A-2.) :

$$\vec{p} = q\vec{r} \quad \text{Equation A-2.}$$

où q est la charge absolue portée par chacun des deux atomes et r , la distance interatomique. Le moment dipolaire global d'une molécule polyatomique correspond à la somme vectorielle de chacun des moments des liaisons présentes dans la molécule.

L'énergie totale, E_{tot} , d'une molécule isolée, ou énergie interne, est la somme de son énergie de translation, E_{trans} , et d'une énergie quantifiée, E_{qu} (Equation A-3.) :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{trans}} + E_{\text{qu}} \quad \text{Equation A-3.}$$

En première approximation, l'énergie E_{qu} correspond à la somme de trois énergies quantifiées, électronique $E_{\text{élec}}$, vibrationnelle E_{vib} et rotationnelle E_{rot} (Equation A-4.). Les nombres quantiques associés à ces trois énergies sont n , v et j respectivement.

$$E_{\text{qu}} = E_{\text{élec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} \quad \text{Equation A-4.}$$

Les ordres de grandeurs des variations d'énergies $\Delta E_{\text{élec}}$, ΔE_{vib} et ΔE_{rot} mises en jeu lors des transitions des électrons entre les niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels respectivement sont très différents. Les écarts typiques sont de l'ordre de la dizaine d'électronvolts (eV) entre deux niveaux électroniques, de l'ordre du dixième d'eV entre deux niveaux vibrationnels et de l'ordre du millièème d'eV pour les états rotationnels. Les deux diagrammes qualitatifs de la Figure A-3. représentent ces états d'énergie dans le cas simple d'une molécule diatomique.

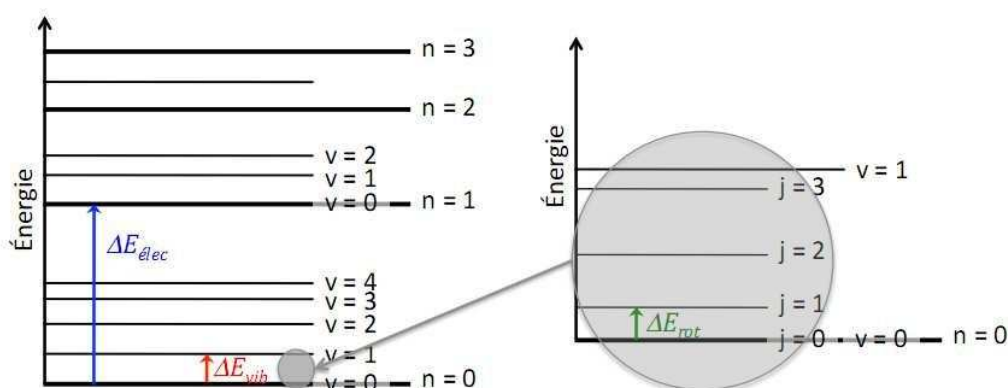


Figure A-3. Différents niveaux électroniques (n), vibrationnels (v) et rotationnels (j) d'une molécule (Poiblan and Crasnier 2006).

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'interaction de la lumière infrarouge avec le nuage électronique des liaisons chimiques d'une molécule. Compte tenu des valeurs de ΔE_{elec} , ΔE_{vib} et ΔE_{rot} citées précédemment, lorsque la matière absorbe un rayonnement du moyen infrarouge (dont l'énergie est comprise entre 50 meV et 500 meV), ce sont les transitions entre niveaux de vibration et de rotation qui sont impliquées ; on parle alors de transitions *rovibrationnelles*. Toutefois, les états rotationnels ont une durée de vie très brève compte tenu des nombreux chocs se produisant en phase condensée. D'après le principe d'incertitude de Heisenberg, à une durée de vie très brève est associée une énergie mal définie dont l'incertitude devient alors du même ordre de grandeur que l'écart entre deux niveaux de rotation. C'est pourquoi, en phase liquide ou solide, seuls les modes de vibration sont observés. Les spectres infrarouges sont donc composés d'une succession de bandes plus ou moins larges et centrées autour de la valeur de la fréquence de vibration.

Pour les molécules polyatomiques non linéaires, on peut observer jusqu'à six mouvements de vibration répartis en deux catégories : les élongations ou « stretching » (symétriques et asymétriques) pour lesquelles il y a variation de la longueur de la liaison et les déformations ou « bending » (dans et hors du plan formé par trois atomes) qui impliquent une variation de l'angle entre deux liaisons. Ces différents modes de vibration sont schématisés figure A-4., leur appellation anglaise est indiquée entre parenthèse.

L'énergie nécessaire à l'excitation des modes de déformation étant inférieure à celle des modes d'élongation, nous observerons typiquement les vibrations de déformation entre 600 et 1500 cm^{-1} et les élongations entre 1500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

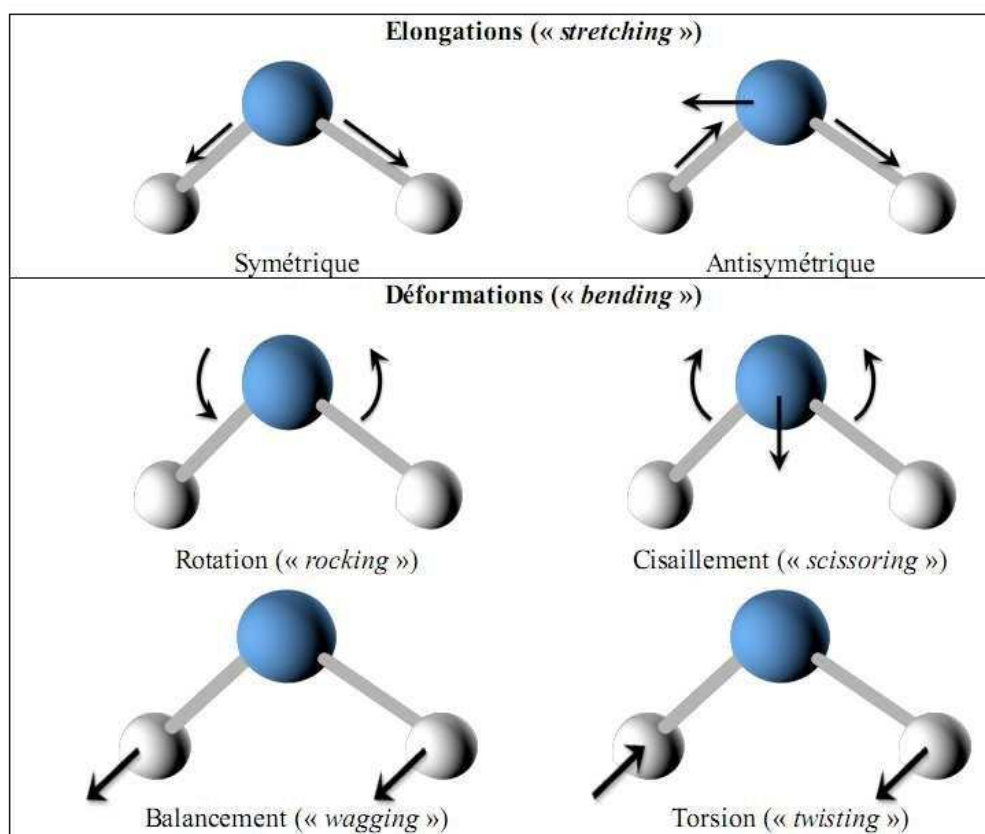


Figure A-4. : Différents modes de vibration d'une molécule polyatomique non linéaire.

A.2.3. Effets de différents paramètres :

a. Multiplicité de la liaison

Les liaisons multiples ont une constante de force k plus élevée et donc une fréquence de vibration plus élevée que celle des liaisons simples. Pour les liaisons entre deux atomes de carbone par exemple, nous observons :

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} > \nu_{\text{C}=\text{C}} > \nu_{\text{C}-\text{C}}$$

b. Nature des atomes intervenant dans la liaison

La fréquence de vibration étant inversement proportionnelle à la masse réduite μ , une liaison C–X oscillera à une fréquence d'autant plus élevée que la masse atomique de X sera faible. Nous avons ainsi :

$$\nu_{\text{C}-\text{H}} > \nu_{\text{C}-\text{C}} > \nu_{\text{C}-\text{O}} > \nu_{\text{C}-\text{Cl}}$$

c. Moment dipolaire de la liaison

Plus une liaison est polarisée, c'est-à-dire plus il y a une grande différence d'électronégativité entre les deux atomes, plus l'absorption est importante et les bandes observées sont intenses. Nous avons par exemple :



d. Environnement de la liaison et de la molécule

L'environnement électronique dans lequel se trouve une molécule a également un effet sur la valeur de la fréquence de vibration des liaisons. Par exemple, la délocalisation d'une double liaison diminue la valeur de k et donc abaisse ν . De même, l'existence de liaisons hydrogène décale la fréquence de vibration d'élongation O-H vers des valeurs plus faibles.

La spectroscopie infrarouge est ainsi une méthode d'identification des molécules organiques et inorganiques puisque chaque groupement fonctionnel a des fréquences caractéristiques d'élongation et de déformation. Ces fréquences sont parfaitement connues et répertoriées dans de nombreux ouvrages.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Adam, G. and J.H. Gibbs (1965). "On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids." The Journal of Chemical Physics **43**(1): 139-146.
- Agassant, J.F., P. Avenas et al. (1996). "La mise en forme des matières plastiques." Tech&Doc, Lavoisier Paris. pp 613.
- Aou, K., S.H. Kang et al. (2005). "Morphological Study on Thermal Shrinkage and Dimensional Stability Associated with Oriented Poly(LactidAcid)." Macromolecules **38**(18): 7730-7735.
- Bader, H.G. and D. Goritz (1994). "Investigations on High Amylose Corn Starch Films .3. Stress-Strain Behavior." Starch-Starke **46**(11): 435-439.
- Banks, W., C.T. Greenwood, et al. (1974a). "Studies on Biosynthesis of Starch Granules .9. Starch Granules From Wrinkled-Seede Peas." Starch-Starke **26**(2): 46-50.
- Banks, W., C.T. Greenwood, et al. (1974b). "Characterization of Starch and its Components .6. Critical Comparison of Estimation of Amylose-Content by Colorimetric Determination and Potentiometric Titration of Iodine-Complex." Starch-Starke **26**(3): 73-78.
- Barron, C., B. Bouchet, et al. (2001). "Microscopical Study of the Destructuring of Waxy Maize and Smooth Pea Starches by Shear and Heat at Low Hydration." Journal of Cereal Science **33**(3): 289-300.
- Barron, C., G. Della Valle, et al. (2002). "Energy Balance of Low Hydrated Starches Transition Under Shear." Journal of Food Science **67**(4): 1426-1437.
- Baud, B., P. Colonna et al. (1998). "Macromolecular Degradation of Extruded Starches Measured by HPSEC-MALLS." Biopolymer science : food and non food application, INRA Edition, Paris.
- Bayer, R.K. and F.J. BaltaCalleja (2005). "Comment on the Structure of Amorphous Starch as Derived from Precursors of Crystallization: the Role of the Entanglement Network." Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **44**: 471-479.
- Behl, M. and A. Lendlein (2007). "Shape-Memory Polymers." Materials Today **10**(4): 20-28.
- Bertoft, E. (2004). "On the Nature of Categories of Chains in Amylopectin and their Connection to the Super Helix Model." Carbohydrate Polymers **57**(2): 211-224.

- Biangardi, H.J. (1982). "Determination of the Orientation Distribution Function of Amorphous Polymers by Wide Angle X-Ray Scattering Measurements." Macromolecular Chemistry and Physics **183**(7): 1785-1802.
- Bizot, H, P. LeBail et al. (1997). "Calorimetric Evaluation of the Glass Transition in Hydrated, Linear and Branched Polyanhydroglucose Compounds." Carbohydrate Polymers **32**: 33-50.
- Blanshard, J.M.V. (1987). "Starch Granule Structure and Function : a Physicochemical Approach." Critical Reports on Applied Chemistry **13**: 16-54.
- Bogacheva, T.Y., V.J. Morris et al. (1998). "The Granular Structure of C-Type Pea Starch and its Role in Gelatinization." Biopolymers **45**(4): 323-332.
- Borde, B., H. Bizot, et al. (2002). "Calorimetric Analysis of the Structural Relaxation in Partially Hydrated Amorphous Polysaccharides. II. Phenomenological Study of Physical Ageing." Carbohydrate Polymers **48**(2): 111-123.
- Bower, D.I., D.A. Jarvis, et al. (1986). "Molecular-Oreintation in Biaxially Oriented Sheets of Poly(Ethylene-Terephthalate) .1. Characterization of Orientation and Comparison with Models." Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **24**(7): 1459-1479.
- Bradley, S.A. and S.H. Carr (1976). "Mechanical Loss Processes in Polysaccharides." Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition **14**:111-124.
- Buehler, J, J.V. Gilfrich et al. (1963). "Effect of Low-Temperature Phase Changing on the Mechanical Properties of Alloys Near Composition TiNi." Journal of Applied Physics **34**:1475.
- Buléon, A., F. Duprat, et al. (1984). "Single-Crystal of Amylose with a Low Degree of Polymerization." Carbohydrate Polymers **4**(3): 161-173.
- Buléon, A, P. Colonna et al (1990). "Les amidons et leurs dérivés dans les industries des cereals." Industries Alimentaires et Agro-Alimentaires **107**(6): 515-532.
- Buléon, A., B. Pontoire, et al. (1997). "Crystalline Ultrastructure of Starch Granules Revealed by Synchrotron Radiation Microdiffraction Mapping." Macromolecules **30**(13): 3952-3954.
- Buléon, A., P. Colonna, et al. (1998a). "Starch Granules: Structure and Biosynthesis." International Journal of Biological Macromolecules **23**(2): 85-112.
- Buléon, A., C. Gérard, et al. (1998b). "Details of the Crystalline Ultrastructure of C-Starch Granules Revealed by Synchrotron Microfocus Mapping." Macromolecules **31**(19) 6605-6610.
- Buléon, A. and P. Colonna (2007). "Physicochemical Behaviour of Starch in Food Applications." In The Chemical Physics of Food, chap 2, Editor P. Belton Blackwell Ltd.

- Buléon, A. G. V  ron  se, et al. (2007). "Self-Association and Crystallization of Amylose." Australian Journal of Chemistry **60**:706-718.
- Cameron, R.E. and A.M. Donald (1993). "A Small-Angle X-Ray-Scattering Study of the Absorption of Water into the Starch Granule." Carbohydrate Research **244**(2): 225-236.
- Chang C. and T.A. Read (1951). "Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals-The Gold-Cadmium Beta Phase." trans. AIME, 189: 47.
- Chaunier, L. and D. Lourdin (2009). "The Shape Memory of Starch." Starch-Starke **61**(2): 116-118.
- Cohen, M.H and D. Turnbull (1959). "Molecular Transport in Liquid and Glasses." Journal of chemical Physics. **31**. 1164-1169.
- Colonna, P. and C. Mercier (1984). "Macromolecular Structure of Wrinkled-Pea and Smooth-Pea Starch Components." Abstracts of Papers of the American Chemical Society **188**(AUG): 59-CARB.
- Colonna, P., J. Tayeb et al. (1989). "Extrusion Cooking of Starch and Starchy Products." Extrusion Cooking, AACC, 247-319.
- Colonna, P. and A. Buléon (1994). "Transformation structurales de l'amidon." La cuisson-extrusion, Tech&Doc, Lavoisier, Paris. 17-43.
- Couchman, P.R. and F.E. Karasz (1978). "Classical Thermodynamic Discussion of Effect of Composition on Glass-Transition Temperatures." Macromolecules **11**(1): 117-119.
- Davidson, V.J., D. Paton, et al. (1984). "Degradation of Wheat-Starch in a Single Screw Extruder – Characteristics of Extruded Starch Polymers." Journal of Food Science **49**(2): 453-458.
- Diazcalleja, R., E. Riande, et al. (1986). "Influence of Static Strain on Dynamic Mechanical-Behavior of Amorphous Networks Prepared From Aromatic Polyesters." Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **24**(2): 337-344.
- Diazcalleja, R., E. Riande, et al. (1988). "Influence of Static Strain on the Dynamic Mechanical-Properties of Poly(DiethyleneGlycolIsophthalate) Networks." Polymer **29**(12): 2203-2207.
- Doi, M. and S.F. Edwards (1978). "Dynamics of Concentrated Polymer Systems 1,2&3." Journal of the Chemical Society – Faraday Transcriptions II **74**(10):1789-1832.
- Doolittle A.K. (1951). "Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space." Journal of applied Physics. **22**. 1471-1475.
- Donald, A.M., K.L. Kato, et al. (2001). "Scattering Studies of the Internal Structure of Starch Granules." Starch-Starke **53**(10): 504-512.

- Donovan, J.W. (1979). "Phase Transitions of the Starch–Water System." Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. **18**: 263-275.
- Du, H.Y. and J.H. Zhang (2010). "Solvent Induced Shape Recovery of Shape Memory Polymer Based on Chemically Cross-Linked Poly(VinylAlcohol)." Soft Matter **6**(14): 3370-3376.
- Duchesne, C., X. Kong. et al. (2002). "Molecular Orientation and Relaxation of Poly(EthyleneTerephthalate) by Polarization Modulation Infrared Spectroscopy." Macromolecules **35**(23): 8768-8773.
- Ferry, T.G. (1980). "Viscoelastic Properties of Polymers." 3rd ed. New York:John Wiley&Sons.
- Fox, J. T.G. and P. J. Flory (1950). "Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight." Journal of Applied Physics **21**(6): 581-591.
- French, D. (1972) "Fine Structure of Starch and its Relationship to the Organization of Starch Granules." Journal of the Japanese Society of Starch Science **19**, 8-25.
- French, D. (1984). "VII Organization of Starch Granules. " In Starch 2nd edition. Orlando, FL, USA, Academic Press : 183-247.
- Fujio, Y., N. Igura, et al. (1995). "Depolymerization of Molten-Moisturized-Starch Molecules by Shearing Force Under High-Temperature." Starch-Starke **47**(4): 143-145.
- Fundueanu, G., M. Constantin, et al. (2010). "An Intelligent Multicompartmental System Based on Thermo-Sensitive Starch Microspheres for Temperature-Controlled Release of Drugs." Biomedical Microdevices **12**(4): 693-704.
- Gallant D., Guilbot A. (1969). Application de l'oxydation périodique à l'étude de l'ultrastructure de grains d'amidon de pomme de terre. Journal de microscopie **8**, 549-568.
- Gallant, D.J., A. Derrien, et al. (1974). "Chemistry and Technology of Starch." Zeszyty Problemowe Postepow Nauk Rolniczych **159**: 17-319.
- Gallant, D.J., B. Bouchet, et al. (1992). "Physical Characteristics of Starch Granules and Susceptibility to Enzymatic Degradation." European Journal of Clinical Nutrition **46**: S3-S16.
- Gallant, D.J., B. Bouchet, et al. (1997). "Microscopy of Starch: Evidence of a New Level of Granule Organization." Carbohydrate Polymers **32**(3-4): 177-191.
- Garcia, M.A., M.N. Martino, et al. (2000). "Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films." Starch-Starke **52**(4): 118-124.
- Gaudin, S., D. Lourdin, et al. (1999). "Plasticisation and Mobility in Starch-Sorbitol Films." Journal of Cereal Science **29**(3): 273-284.

- Gibbs, J.H. and E.A. DiMarzio (1958). "Nature of the Glass Transition and the Glassy State." The Journal of Chemical Physics **28**(3): 373-383.
- Gomez, M.H. and J.M. Aguilera (1984). "A Physicochemical Model for Extrusion of Corn Starch." Journal of Food Science **49**(1): 40-&.
- Gordon, M. and J.S. Taylor (1952) "Ideal Copolymers and the Second Order Transitions of Synthetic Rubbers I. Noncrystalline Copolymers." Journal of Applied Chemistry, **2**:493-500.
- Guilbot, A., R. Charbonnière et al. (1960). "L'eau de sorption de l'amidon – Etude par spectrologie hertzienne." Die Stärke **11**:327-332.
- Hermans, J.J., P.H. Hermans et al. (1946). Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **65**, 427.
- Hizukuri, S. (1985). "Relathionship Between the Distribution of the Chain-Length of Amylopectin and the Crystalline-Structure of Starch Granules." Carbohydrate Research **141**(2): 295-306.
- Hosemann, R. (1962). "Crystallinity in High Polymers, Especially Fibres." Polymer **3**: 349-392.
- Hu, J. L. (2007). "Shape Memory Polymers and Textiles." Boca Raton, FL: CRC Press.
- Imberty, A., H. Chanzy, et al. (1988a). "The Double-Helical Nature of the Crystalline Part of A-Starch." Journal of Molecular Biology **201**(2): 365-378.
- Imberty, A. and S. Perez (1988b). "A Revisit to the 3-Dimensional Structure of B-Type Starch." Biopolymers **27**(8): 1205-1221.
- Imberty, A., A. Buléon, et al. (1991). "Recent Advances in Knowledge of Starch Structure." Starch-Starke **43**(10): 375-384.
- Jane, J., A. Xu, et al. (1992). "Location of Amylose in Normal Starch Granules .I. Susceptibility of Amylose and Amylopectin to Cross-Linking Reagents." Cereal Chemistry **69**(4): 405-409.
- Jenkins, J.P.J., R.E. Cameron, et al. (1993). "A Universal Feature in the Structure of Starch Granules From Different Botanical Sources." Starch-Starke **45**(12): 417-420.
- Jenkins, P.J. and A.M. Donald (1995). "The Influence of Amylose on Starch Granule Structure." International Journal of Biological Macromolecules **17**(6): 315-321.
- Jeong, H.M., B.K. Kim, et al. (2000). "Synthesis and Properties of Thermotropic Liquid Crystalline Polyurethane Elastomers." Polymer **41**(5): 1849-1855.
- Jouppila, K. and Y.H. Roos (1997). "The Physical State of Amorphous Corn Starch and its Impact on Crystallization." Carbohydrate Polymers **32**(2): 95-104.

- Kainuma, K. and D. French (1972). "Naegeli Amylodextrin and its Relationship to Starch Granule Structure. II. Role of Water in Crystallization of B-Starch." Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company. **11**: 2241-2250.
- Kasemsuwan, T. and J. Jane (1994). "Location of Amylose in Normal Starch Granules. II. Locations of Phosphodiester Cross-Linking Revealed by Phosphorous-31 Nuclear Magnetic Resonance." Cereal Chemistry **71**(3): 282-287.
- Kim, B.K., Y.J. Shin, et al. (2000). "Shape-Memory Behavior of Segmented Polyurethanes with an Amorphous Reversible Phase: The effect of block length and content." Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **38**(20): 2652-2657.
- Klucinec, J.D. and D.B. Thompson (1999). "Amylose and Amylopectin Interact in Retrogradation of Dispersed High-Amylose Starches." Cereal Chemistry **76**(2): 282-291.
- Krogars, K., J. Heinamaki, et al. (2003). "Enhanced Stability of Rubbery Amylose-Rich Maize Starch Films Plasticized with a Combination of Sorbitol and Glycerol." International Journal of Pharmaceutics **251**(1-2): 205-208.
- Kuhn, W. (1936). "Beziehungen zwischen Molekülgröße, statistischer Molekülgestalt und elastischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe." Colloid & Polymer Science **76**(3): 258-271.
- Kuutti, L., J. Peltonen, et al. (1998). "AFM in Studies of Thermoplastic Starches During Ageing." Carbohydrate Polymers **37**(1): 7-12.
- Lee, S.C., J.I. Han et al. (2010). "Strain-Induced Enthalpy Relaxation in Poly(Lactic Acid)." Macromolecules **43**(1): 25-28.
- Leloup, V.M., P. Colonna et al. (1991). "Influence of Amylose-Amylopectin Ratio on Gel Properties." Journal of Cereal Science **13**: 1-13.
- Lendlein, A. and S. Kelch (2002). "Shape-Memory Polymers." Angewandte Chemie-International Edition **41**(12): 2034-2057.
- Levine, H. and L. Slade (1986). "A Polymer Physicochemical Approach to the Study of Commercial Starch Hydrolysis Products (SHPS)." Carbohydrate Polymers **6**(3): 213-244.
- Li, X.L., W. Cai et al. (2007). "Shape Memory Effects of Poly(L-lactide) and its copolymer with Poly(ϵ -Caprolactone)." Polymer Bulletin **58**: 381-391.
- Liu, C.D., S.B. Chun, et al. (2002). "Chemically Cross-Linked Polycyclooctene: Synthesis, Characterization, and Shape Memory Behavior." Macromolecules **35**(27): 9868-9874.
- Liu, Y.P., K. Gall, et al. (2006). "Thermomechanics of Shape Memory Polymers: Uniaxial Experiments and Constitutive Modeling." International Journal of Plasticity **22**(2): 279-313.

- Liu, C., H. Qin, et al. (2007). "Review of Progress in Shape-Memory Polymers." Journal of Materials Chemistry **17**(16): 1543-1558.
- Long, S.D. and I.M. Ward (1991). "Tensile Drawing Behavior of Polyethylene Terephthalate." Journal of Applied Polymer Science **42**(7): 1911-1920.
- Lourdin, D., G. DellaValle, et al. (1995). "Influence of Amylose Content on Starch Films and Foams." Carbohydrate Polymers **27**(4): 261-270.
- Lourdin, D., H. Bizot, et al. (1997a). "Antiplasticization in Starch-Glycerol Films?" Journal of Applied Polymer Science **63**(8): 1047-1053.
- Lourdin, D., L. Coignard, et al. (1997b). "Influence of Equilibrium Relative Humidity and Plasticizer Concentration on the Water Content and Glass Transition of Ttarch Materials." Polymer **38**(21): 5401-5406.
- Lourdin, D., S. G. Ring, et al. (1998). "Study of Plasticizer-Oligomer and Plasticizer-Polymer Interactions by Dielectric Analysis: Maltose-Glycerol and Amylose-Glycerol-Water Systems." Carbohydrate Research **306**: 551-558.
- Lourdin, D., P. Colonna, et al. (2002). "Influence of Physical Ageing on Physical Properties of Starchy Materials." Amorphous Food and Pharmaceutical Systems. H. Levine: 88-97.
- Mali, S., M.V.E. Grossmann, et al. (2002). "Microstructural Characterization of Yam Starch Films." Carbohydrate Polymers **50**(4): 379-386.
- Marchal, J. (2006) "Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contraintes : Effet sur les chaînes amorphes." Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay.
- Mather, P.T., X.F. Luo, et al. (2009). "Shape Memory Polymer Research." Annual Review of Materials Research **39**: 445-471.
- Mathew A.P. and A. Dufresne (2002). "Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties." Biomacromolecules **3**(5): 1101-1108.
- Mikhailov, G.P., A.I. Artukhov et al. (1969). "Studying of Molecular Motion in Cellulose and its Derivative by Dielectrics and NMR Methods." Vysokomolekulyarnye Soedineniya. **A11**(3) 553-563.
- Miles, M.J., V.J. Morris et al. (1985). "Gelation of Amylose." Carbohydrate Research, **135**(2): 257-269.
- Munch, E., J.M. Pelletier, et al. (2006). "Molecular Mobility of Crosslinked Elastomers Stretched Above T-g." Polymer **47**(10): 3477-3485.
- Munch, E. (2006) "Impact de la déformation sur la mobilité moléculaire des polymères amorphe." Thèse de doctorat, INSA Lyon.

- Myers, C.W. and S.L. Cooper (1994). "Analysis of Some Errors in the Calculation of Orientation Functions for Polymers From Infrared Dichroism Measurements." Applied Spectroscopy **48**(1): 72-78.
- Ngai, K.L. and C.T. White (1979). "Frequency-Dependence of Dielectric Loss in Condensed Matter." Physical Review B **20**(6): 2475-2486.
- Ngai, K.L. and C.M. Roland (1993). "Chemical-Structure and Intermolecular Cooperativity – Dielectric-Relaxation Results." Macromolecules **26**(25): 6824-6830.
- Nguyen, T.D., H. Jerry Qi, et al. (2008). "A Thermoviscoelastic Model for Amorphous Shape Memory Polymers: Incorporating Structural and Stress Relaxation." Journal of the Mechanics and Physics of Solids **56**(9): 2792-2814.
- Oleinik, E. (1989). "Plastic Deformation and Mobility in Glassy Polymers." Progress in Colloid & Polymer Science **80**: 140-150.
- Oleinik, E.F., S.V. Shenogin, et al. (1998). "Molecular Mobility in Glassy Polymers Upon Plastic Deformation." Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A & Seriya B **40**(12): 1944-1962.
- Oleinik, E.F., S.N. Rudnev, et al. (2006). "Energy Storage in Cold Non-Elastic Deformation of Glassy Polymers." E-Polymers.
- Oostergetel, G.T. and E.F.J. van Bruggen (1987). "The Structure of Starch: Electron Microscopy and Electron Diffraction." Food Hydrocolloids **1**(5-6): 527-528.
- Oostergetel, G.T. and E.F.J. Vanbruggen (1993). "The Crystalline Domains in Potato Starch Granules are Arranged in a Helical Fashion." Carbohydrate Polymers **21**(1): 7-12.
- Otsuka, K. and Wayman, C. M. (1998) "Shape Memory Materials." Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.
- Otsuka, K. and X. B. Ren (1999). "Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys." Intermetallics **7**(5): 511-528.
- Paris, M., H. Bizot, et al. (2001a). "NMR Local Range Investigations in Amorphous Starchy Substrates I. Structural Heterogeneity Probed by C-13 CP-MAS NMR." International Journal of Biological Macromolecules **29**(2): 127-136.
- Paris, M., H. Bizot, et al. (2001b). "NMR Local Range Investigations in Amorphous Starchy Substrates: II-Dynamical Heterogeneity Probed by H-1/C-13 Magnetization Transfer and 2D WISE Solid State NMR." International Journal of Biological Macromolecules **29**(2): 137-143.
- Penel-Pierron, L., R. Séguéla, et al. (2001). "Structural and Mechanical Behaviour of Nylon-6 Films. II. Uniaxial and Biaxial Drawing." Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **39**: 1224-1236.

- Perdomo, J., A. Cova, et al. (2009). "Glass Transition Temperatures and Water Sorption Isotherms of Cassava Starch." Carbohydrate Polymers **76**(2): 305-313.
- Perez, J. (1992). "Physique et mécanique des polymères amorphes." Lavoisier. Paris, France.
- Perez, J., J.Y. Cavaille, et al. (1999). "New Experimental Features and Revisiting the Alpha and Beta Mechanical Relaxation in Glasses and Glass-Forming Liquids." Journal of Molecular Structure **479**(2-3): 183-194.
- Pick, M., R. Lovell, et al. (1980). "X-Ray-Measurment of Chain Orientation in Non-Crystalline Polymers." Polymer **21**(9): 1017-1024.
- Poiblanç, R. and Cransier, F. (2006) "Spectroscopie infrarouge et Raman." EDP Sciences.
- Popov, D., A. Buléon, et al. (2009). "Crystal Structure of A-amylose: A Revisit from Synchrotron Microdiffraction Analysis of Single Crystals." Macromolecules **42**(4): 1167-1174.
- Quinson, R., J. Perez, et al. (1996). "Components of Non-Elastic Deformation in Amorphous Glassy Polymers." Journal of Materials Science **31**(16): 4387-4394.
- Ree, T. and Eyring, H. (1958). "The Relaxation Theory of Transport Phenomena." Rheology, Academic Press, New York. **II**, 83-144
- Reyesmorel, P.E., J.S. Cherng, et al. (1988). "Transformation Plasticity of CeO₂-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal . 2. Pseudoelasticity and Shape Memory Effect." Journal of the American Ceramic Society. **71**(8): 648-657.
- Rindlav, A., S.H.D. Hulleman, et al. (1997). "Formation of Starch Films with Varying Crystallinity." Carbohydrate Polymers **34**(1-2): 25-30.
- Rindlav-Westling, A., M. Stading et al. (1998). "Structure, Mechanical and Barrier Properties of Amylose and Amylopectin Films." Carbohydrate Polymers **36**(2-3): 217-224.
- Robertson, R.E. (1966). "Theory for the Plasticity of Glassy Polymers." The Journal of Chemical Physics **44**(10): 3950-3956.
- Robin, J.P., C. Mercier, et al. (1974). "Linterized Starches Gel-Filtration and Enzymathic Studies of Insoluble Residues From Prologed Acid Treatment of Potato Starch." Cereal Chemistry **51**(3): 389-406.
- Roy, D., J.N. Cambre, et al. (2010). "Future Perspectives and Recent Advances in Stimuli-Responsive Materials." Progress in Polymer Science **35**(1-2): 278-301.
- Rudnev, S.N., O.B. Salamatina, et al. (2007). "Residual Strain Recovery, Molecular Mobility, and Plasticity of Solid Aromatic Copolyesters of p-Hydroxybenzoic Acid with Poly(Ethylene Terephthalate)." Polymer Science Series A **49**(11): 1183-1197.

- Sa-Lima, H., S.G. Caridade, et al. (2010). "Stimuli-Responsive Chitosan-Starch Injectable Hydrogels Combined with Encapsulated Adipose-Derived Stromal Cells for Articular Cartilage Regeneration." Soft Matter **6**(20): 5184-5195.
- Sarko, A. and H.C.H. Wu (1978). "Crystal-Structures of A-polymorphs and C-Polymorphs of Amylose and Starch." Starke **30**(3): 73-77.
- Shelby, M.D., A.J. Hill, et al. (2001). "The Effects of Molecular Orientation on the Physical Aging and Mobility of Polycarbonate - Solid State NMR and Dynamic Mechanical Analysis." Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **39**(1): 32-46.
- Shelby, M.D. and G.L. Wilkes (1998). "Thermodynamic Characterization of the Oriented State of Bisphenol A Polycarbonate as it Pertains to Enhanced Physical Aging." Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics **36**(12): 2111-2128.
- Shogren, R.L. (1992). "Effect of Moisture-Content on the Melting and Subsequent Physical Aging of Corn Starch." Carbohydrate Polymers **19**(2): 83-90.
- Shogren, R.L (2007). "Effect of Orientation on the Physical Properties of Potato Amylose and High-Amylose Corn Starch Films." Biomacromolecules **8**(11): 3641-3645.
- Slade, L. and H. Levine (1991). "Beyond Water Activity – Recent Advances Based on an Alternative Approach to the Assessment of Food Quality and Safety." Critical Reviews in Food Science and Nutrition **30**(2-3): 115-360.
- Slade, L. and H. Levine (1995). "Water and Glass Transition - Dependence of the Glass Transition on Composition and Chemical-Structure – Special Implications for Flour Functionality in Cookie Baking." Journal of Food Engineering **24**(4): 431-509.
- Spiby, P., M.A. Oneill, et al. (1992). "An Infrared Study of Conformational Changes Occurring During the Drawing of PEMT, PET and PEMT/PET Copolymer." Polymer **33**(21): 4479-4485.
- Stading, M., A. Rindlav-Westling, et al. (2001). "Humidity-Induced Structural Transitions in Amylose and Amylopectin Films." Carbohydrate Polymers **45**(3): 209-217.
- Stoclet, G., (2009) "Etude de la structuration à différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables : l'acide poly(lactique)." Thèse de doctorat, Université Lille 1.
- Stoclet, G., R. Seguela, et al. (2010). "Strain-Induced Molecular Ordering in Polylactide upon Uniaxial Stretching." Macromolecules **43**(3): 1488-1498.
- Stuart, M.A.C., W.T.S. Huck, et al. (2010). "Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials." Nature Materials **9**(2): 101-113.
- Takahashi, H., T. Kumano, et al. (2004). "Crystal Structure of B-Amylose." Macromolecules **37**(18): 6827-6832.

- Tobushi, H., H. Hara, et al. (1996). "Thermomechanical Properties in a Thin Film of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series." Smart Materials & Structures **5**(4): 483-491.
- Treloar, L.R.G. (1975) "The Physics of Rubber Elasticity." (3rd ed.), Oxford University Press.
- Trommsdorff, U. and I. Tomka (1995a). "Structure of Amorphous Starch .1. An Atomistic Model and X-Ray Scattering Study." Macromolecules **28**(18): 6128-6137.
- Trommsdorff, U. and I. Tomka (1995b). "Structure of Amorphous Starch .2. Molecular Interaction with Water." Macromolecules **28**(18): 6138-6150.
- Turnbull, D. and M.H. Cohen. (1970). "On the Free-Volume of the Liquid-Glass Transition." Journal of chemical physics. **52**. 3038-3041.
- Uchino, K. (1989). "Recent Topics of Ceramic Actuators – How to Develop New Ceramic Devices." Ferroelectrics **91**: 281-292.
- VanSoest, J.J.G., K. Benes, et al. (1996). "The Influence of Starch Molecular Mass on the Properties of Extruded Thermoplastic Starch." Polymer **37**(16): 3543-3552.
- VanSoest, J.J.G. and P. Essers (1997). "Influence of Amylose-Amylopectin Ratio on Properties of Extruded Starch Plastic Sheets." Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry **A34**(9): 1665-1689.
- Vergnes, B., J.P. Villemaire, et al. (1987). "Inter Relationships Between Thermomechanical Treatment and Macromolecular Degradation of Maize Starch in a Novel Rheometer with Preshearing." Journal of Cereal Science **5**(2): 189-202.
- Vernon, L.B. and H.M. Vernon (1941) "Producing Molded Articles Such as Dentures From Thermoplastic Synthetic Resins." US Patent 2234993.
- Waigh, T.A., I. Hopkinson, et al. (1997). "Analysis of the Native Structure of Starch Granules with X-ray Microfocus Diffraction." Macromolecules **30**(13): 3813-3820.
- Waigh, T.A., K.L.Kato, et al. (2000). "Side-Chain Liquid-Crystalline Model for Starch." Starch-Starke **52**(12): 450-460.
- Wakelin J.H., H.S. Virgin, et al. (1959). "Development and Comparison of Two X-Ray Methods for Determining the Crystallinity of Cotton Cellulose." Journal of Applied Physics **30**: 1654-1662.
- Ward, I.M. (1985). "Determination of Molecular-Orientation by Spectroscopic Techniques." Advances in Polymer Science **66**: 81-115.
- Willett, J.L. (2008). "Humidity-Responsive Starch-Poly(Methyl Acrylate) Films." Macromolecular Chemistry and Physics **209**(7): 764-772.
- Wolff I.A., H.A. Davis et al. (1951) "Preparation of Films From Amylose." Industrial and Engineering Chemistry, **43**(4): 915-919.

- Wong, Y.S., Y. Xiong, et al. (2008). "Shape Memory in Un-Cross-Linked Biodegradable Polymers." Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition **19**(2): 175-191.
- Wong Y.S. and S.S. Venkatraman (2010). "Recovery as a Measure of Oriented Crystalline Structure in Poly(L-lactide) Used as Shape Memory Polymer." Acta Materiala **58**(1):49-58.
- Yang, B., W.M. Huang, et al. (2006). "Effects of Moisture on the Thermomechanical Properties of a Polyurethane Shape Memory Polymer. " Polymer **47**(4): 1348-1356.
- Young R.J., P.A. Lovell (2000). "Introduction to Polymers." Edition Stanley et Thornes, 242-291
- Yu, L. and G. Christie (2005). "Microstructure and Mechanical Properties of Orientated Thermoplastic Starches." Journal of Materials Science **40**(1): 111-116.
- Zelevnak, K.J. and R.C. Hoseney (1987). "The Glass-Transition in Starch." Cereal Chemistry **64**(2): 121-124.
- Zobel, H.F. (1988). "Molecules to Granules – A Comprehensive Starch Review." Starch-Starke **40**(2): 44-50.
- Zobel, H.F. (1988). "Starch Crystal Transformation and their Industrial Importance." Starch-Starke **40**(1): 1-7.
- Zobel, H.F. (1992). "Starch Granule Structure." Developments in carbohydrate chemistry, AACC, p26.

RESUME : Cette étude porte sur la caractérisation et la compréhension de l'effet mémoire de forme dans les matériaux en amidon extrudé. Les performances de mémoire de forme, définie par (i) la fixité de forme, (ii) la recouvrance de forme, (iii) la recouvrance de contrainte, d'un amidon thermoplastique sont comparables à celles observées pour les polymères de synthèse. Dans des conditions optimales, la fixité est proche de 98%, la recouvrance de forme de 95% et la recouvrance de contrainte environ 3MPa. Pour l'amidon, l'effet mémoire de forme peut être déclenché par la température et l'humidité.

La spectroscopie infrarouge polarisée et la diffusion des rayons X ont été adaptées afin d'élucider l'organisation amorphe, siège de la mémoire de forme pour l'amidon extrudé. Grâce à ces techniques d'analyses, il a pu être mis en évidence la présence d'une orientation de la phase amorphe induite lors de la déformation ainsi que la présence d'un ordre local qui serait constitué de fragments d'hélices. Cet ordre local permet aux chaînes de s'orienter sans qu'il y ait de glissement. La recouvrance de forme a lieu au passage de la transition vitreuse est conduit à un état isotrope. Il a été mis en évidence que la déformation conduit à la formation de contraintes résiduelles, dont l'intensité est linéairement dépendante de niveau d'orientation. Dans la forme temporaire une diminution de la mobilité moléculaire est observée, elle pourrait être liée à la présence d'un réseau secondaire, formé durant la déformation.

Les résultats sont discutés sur la base des hypothèses émises pour les mécanismes de mémoire de forme dans les polymères synthétiques.

ABSTRACT: The main objective of this study was to characterize the shape memory effect in extruded starch-based materials and to understand the related structure implicated in this particular effect. The shape memory performances of thermoplastic starch are very similar to those of most synthetic polymers, with for optimized conditions, a fixity about 98%, a shape recovery of 95% and a recovery stress close to 3MPa. Moreover, the shape change of starch-based materials can be triggered by both humidity and temperature.

Synchrotron radiation polarized infrared microspectroscopy and wide angle x-ray scattering experiments evidence a orientation of amorphous segments and the presence of a local order constituted of helical fragments. This local order allow chains orientation without slippage. Shape recovery stimulated at the glass transition lead to a isotropic state. It has been shown that the deformation induce the formation of residual stresses, linearly dependent on the orientation of the amorphous chains. In the temporary shape a lower molecular mobility is observed. This lower mobility can results from the formation of a secondary network, created during the deformation and seems to be due to hydrogen bonds.

The results are discussed in terms of usual mechanisms proposed for shape memory synthetic polymers.